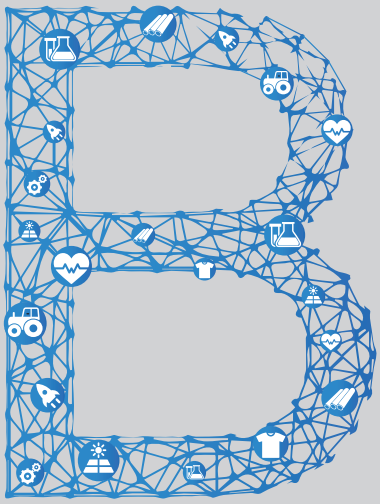
T.C. ENERJİ VE TABİİ
KAYNAKLAR BAKANLIĞI

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BORON

17-19 APRIL 2019

Nevşehir-Türkiye



BİLDİRİLER KİTABI
PROCEEDINGS BOOK

boren
ULUSAL BOR ARAŞTIRMA ENSTİTÜSÜ

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ

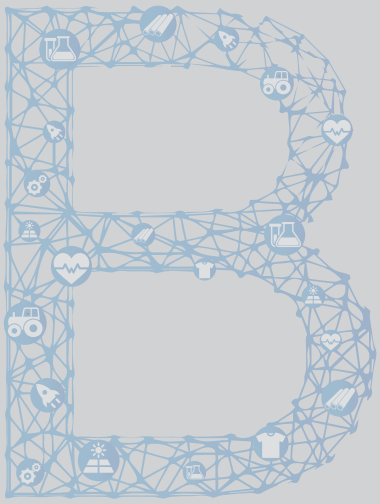
ETiMADEN
for life

T.C. ENERJİ VE TABİİ
KAYNAKLAR BAKANLIĞI

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BORON

17-19 APRIL 2019

Nevşehir-Türkiye



ISBN NO:
978-605-9516-61-7

boren
ULUSAL BOR ARAŞTIRMA ENSTİTÜSÜ

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ

ETiMADEN
for life

İçindekiler

İçindekiler ……..... **1**
Index

Düzenleme Komitesi ……..... **13**
Organizing Committee

Bilimsel Komite ……..…….. **14**
Scientific Committee

Davetli Konuşmacılar ……..…… **16**
Invited Speakers

Bor Pazarı, Ekonomisi ve Politikaları ……....…. **17**
Boron Market, Economics and Policy

Uzay Taşımacılığında Elektromanyetik Fırlatma Teknolojisi ve Bor
E. İNGER ……...…….. **18**

Techno-Economic Analysis of Zinc Borate (2ZnO.3B2O3.3H2O)
Production Using SuperPro Designer Program
M. GÖNEN ……...……**25**

Borate-Esters As Nutritional Supplementation
D. A. KÖSE, B. KARAN ……...…. **34**

Jeoloji, Madencilik, Cevher Hazırlama ……...…... **42**
Geology, Mining, Mineral Processing

Türkiye Borat Yataklarının Jeolojisi, Mineralojisi ve Kökeni
A. TEMEL ……...…. **43**

Recent Advances on Mining and Mineral Processing of Raw Borates
Ş. G. ÖZKAN ……...…… **52**

Konsantre ve Rafine Bor Ürünleri
H. TÜZÜN, S. ÜN, Ş. BUĞDAYCI ……...…… **63**

Bor Cevher ve Atıklarından Lityum Kazanımına Genel Bakış
M. Ş. SÖNMEZ ……:..…… **71**

Bir Bor Sahasının Rezervinin Belirlenmesinde Farklı Yöntemlerle Modellenmesinin Etkisi
The Effect of Different Modelling Techniques in Determining the Reserve of a Boron Site
A. ATAŞ, İ. C. ENGİN ……..….. **77**

Kitosan ve Kitosan Bazlı Sorbentler ile Borik Asit Çözeltisinden Sülfat Adsorpsiyonu
F. KAYA, A. ÖZER …… **86**

Rapid, Quantitative Analysis of B2O3 in Tincal Ores Using NIR Spectroscopy:
A Feasibility Study For On-line, Real-time Analysis of Components in Boron Ores
D. CEBECİ ……..…… **94**

An Overview of the Origin and Distribution of Evaporitic Borate:
The Primary Economic Source Of Boron
C. HELVACI ……..…….. **100**

Bigadiç Kolemanit ve Üleksit Şlam Atıklarının Yığın Liçi ile Değerlendirilmesi
Evaluation of Bigadiç Colemanite and Ulexite Slurry Wastes by Heap Leach
E. YOĞURTCUOĞLU, O. DALGALI ……...…… **102**

Borojipsin (NH4)2HPO4 Çözeltisinde Çözündürülmesinin Optimizasyonu
H. M. ŞİMŞEK, R. GULİYEV, A. V. BEŞE ……...… **107**

Türk Maden Hukukunda Bor Madenlerinin Düzenlenişi
Regulations on Boron Mines in Turkish Mining Law
M. TOPALOĞLU …… **113**

Metalurji ve Malzeme ……..……...…… **122**
Metallurgy and Materials

Synthesis of Boron Based Compounds and Alloys
O. YÜCEL ……..…… **123**

Mekanokimyasal Yöntemle Metal Borür Nanopartikül Sentezi
M. BARIŞ …….. **131**

Fluxing of South African Chromite Ore with Colemanite
M.W. ERWEE, I.J. GELDENHUYS, M.B. SITEFANE, M. MASIPA ……...……. **142**

Solid State Chemistry of Metal Borides – Versatile Materials for Thermoelectrics, Catalysis, and further Applications
B. ALBERT ……..……. **149**

Mechanical Alloying and Sintering of Laboratory Synthesized Fe2B Reinforced Al-7Si Composites
S. MERTDİNÇ, Y. YÜREKTÜRK, D. AĞAOĞULLARI, M. L. ÖVEÇOĞLU ……..…….. **155**

Effect of Boron on Microstructure and Hardness Properties of High Entropy Alloys
İ. B. ALGAN, M. N. ARIK, Ş. TALAŞ, A. KURT, F. KURT ……...…… **164**

Development of Lithium Tetraborate (Li2B4O7:Ag,Eu) Compound Doped with
Silver (Ag) and Europium (Eu) as a Luminescence Dosimeter Using TL-OSL Technique
A. ÖZDEMİR, V. ALTUNAL, V. GÜÇKAN, Z. YEĞİNGİL ……..……. **170**

Obtaining of Some Boron-Containing and Related Nanocrystalline Systems from Solutions and Suspensions
A. MIKELADZE, O. TSAGAREISHVILI, L. CHKHARTISHVILI, R. CHEDIA ……...… **181**

Susuz Boraksın Etil Asetat Ortamında Çeşitli Silanlar ile Yüzey Modifikasyonu
S. AKPINAR, M. YILDIZ, S. ABBAK ……...…… **192**

Susuz Boraksın Toluen Ortamında Çeşitli Silanlar ile Yüzey Modifikasyonu
S. AKPINAR, M. BÜYÜKÇERÇİ, S. ABBAK ……..……. **201**

Kevlar ve Bor Elyaf Malzemelerinin Kask Modellemesi ile
Balistik Davranışlarının Ansys Programı ile İncelenmesi
Investigation of Ballistic Behaviours of Kevlar and Boron Fiber on Helmet Design by Ansys
B. DEMİREL, E. ŞENYİĞİT, A. C. ÖZTÜRK, N. B. İNANER,
S. S. ŞAHİN, F. AKKURT ……..…… **210**

Bor Nitrür: Üretimi ve Uygulamalardaki Son Gelişmeler
Boron Nitride: Production and Recent Progress in New Applications
N. AY, G. M. AY, Y. GÖNCÜ …… **217**

Stronsiyum Hekzaborür Tozlarının SrCO3 ve NaBH4 kullanılarak Katı Hal Sentezi ile Üretim Parametrelerinin Araştırılması
Investigation of Solid State Synthesis Parameters of Strontium Hexaboride Powders using SrCO3 and NaBH4
N. KOÇ …… **235**

Pressureless Sintering and Properties of SiC-B4C Composites and Ballistic Effects
M. CERİT, M. AKGÜNLÜ, C. SAPMAZ …… **240**

Enerjetik Bileşik Magnezyum Diborür (MgB2) Sentezi ve Karakterizasyonu
A. Ü. METİN, B. CANÖZ, M. GÜRÜ …… **247**

Synthesis and Sintering of TiB2
M. BUĞDAYCI, A. TURAN, O. YÜCEL …… **252**

Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl Alaşımlara Bor İlavesinin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi
Y. KARACA, C. ÇARBOĞA, B. KURT …… **258**

Ni43Mn45.5B0.5In11 Heusler Alaşımlarının Yapısal, Manyetik ve Manyetik Soğutucu Özelliklerinin İncelenmesi
Y. ELERMAN, S. SARITAŞ, A. BERKİL, M. M. ÇİÇEK …… **265**

Effect of h-BN Additive on Dropping Point and Working Temperature in Soaped Grease Lubricants
C. Ç. ÇAPANOĞLU, M. ŞAHİN, Z. ESENOĞLU, Ş. HÜYÜKTEPE, K. KAVUT …… **269**

Borlu Kaplama Teknolojileri …… **275**
Boron Coating Tecnologies

Performance of Boron Nitride (BN) Coating on Tools and Dies in Manufacturing
B. KAFTANOĞLU, T. HACALOĞLU, T. S. ALTUNSARAY …… **276**

Boronizing: In the Industrial Applications in Turkey, Why Not Find The Place It Deserves?
A. IŞITAN …… **287**

Influence Target Voltage on The Mechanical and Tribological Properties of c-BN Films Coated with HiPIMS
İ. EFEOĞLU, A. KELEŞ, Y. TOTİK …… **293**

Abrasion Resistance of Vitreous Enamel Coatings with Addition of Boron Carbide (B4C) Particles
N. ÇÖPOĞLU, B. TANIŞ, Ş. M. GÜLEN, M. KAYA, T. CENGİZ, B. ÇİÇEK …… **301**

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Hardness of Electroless Ni-B Coatings
Y. YILMAZ, M. UYSAL, H. AKBULUT …… **307**

TiB2 İnce Filmlerin Termiyonik Vakum Ark Yöntemi ile Üretilmesi
S. PAT, Ş. KORKMAZ, R. MOHAMMADIGHAREHBAGH, N. AKKURT, S. ELMAS, U. DEMİRKOL, M. ÖZGÜR …… **314**

Farklı Akım Türleri ile AISI 304 Paslanmaz Çelik Milin BC4 Kaplanması
S. BUDAK, S. APAY …… **318**

Kutu Borlama Yöntemi ile Sementasyon Çeliğinin Kaplanması
T. TEKER, M. SARI, E. M. KARAKURT …… **326**

Katı Borlama İşleminin AISI 304L Çeliğinin Aşınma ve Korozyon Özelliklerine Etkisi
Ş. O. ARAZ, S. U. BAYCA, O. BİCAN, A. BİRDEN ……..…….. **330**

CRTD-Bor of AISI 4340 Steel for Improved Mechanical Properties
G. K. ŞİRELİ, O. K. COŞKUN, S. İ. TİMUR ……...…. **337**

Tribolojik ve Mekanik Özellikleri Arttırılmış B2O3 Katkılı Sol-Jel Seramik Kaplamaların Geliştirilmesi
O. ÇİMEN, H. ALBOĞA, B. ÇİÇEK ……...…….. **347**

Wear Behavior of Electroless Ni-B-Al2O3 Nanocomposite Coatings
S. URDEM, E. DURU, H. ALGUL, M. UYSAL, H. AKBULUT ……...……. **351**

Bor Karbür Kaplamaların Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu
T. TAVŞANOĞLU …… **355**

Akımsız Ni-B Kaplamalarda İndirgeyici Konsantrasyonunun Mikroyapı ve Korozyon Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi
C. ESEROĞLU, S. YILDIZ, S. SÜRDEM, R. ÇITAK, H. AKBULUT, A. YÖRÜKOĞLU ……...…….. **361**

Determination of Some Pysical Properties of Boron Carbide (B4C) Thin Films by Using TVA Technique
S. ELMAS, S. PAT, Ş. KORKMAZ, R. MOHAMMADIGHAREHBAGH, N. AKKURT, M. ÖZGÜR, U. DEMİRKOL ……..…….. **366**

Borlanmış 304L Çeliğinin Çeşitli Gama ve Nötron Kaynaklarına Karşı Radyasyon Zırhlama Özellikleri
Ş. O. ARAZ, S. U BAYCA ……..…….. **375**

Bor Kimyasalları ……..…. **382**
Boron Chemicals

Boron Carbide Based Ceramic Composites: Some Striking Contrasts
A. K. CHATTOPADHYAY, T. ŞİMŞEK, M. BARIŞ, M. BİLEN …….…….. **383**

Bor Katkılı Nanotüp Titania Sentezi ve Laktik Asit Üretimi
M. E. KİBAR, M. YILDIZ ……...…… **391**

Preparation of Aqueous Solution of Boric Acid/Borax and Comparing Its Performance to Powder Boric Acid/Borax in Starch Adhesive
A. ALTAN, E. AKINCI, M. ARCA ……..… **397**

Tek Adımlı Hidrotermal Yöntem Kullanarak Çinko Borat (4ZnO.B2O3.H2O) Üretimi ve Karakterizasyonu
Z. İNAN, G. EMNİYET, A. YALÇIN, M. GÖNEN ……...…….... **402**

Synthesis of Boron Nitride Quantum Dots by FYTRONIX Nanomaterial Production System
A. DERE, F. YAKUPHANOĞLU …….…….. **411**

Düşük Alkali ve Düşük Sülfat İçeren Borik Asit Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi
İ. Y. ELBEYLİ, M. BİLEN …….…… **415**

Tribological Behavior of the Low-Concentration Boric Acid and ZDDP Lubricating Oil Mixtures
D. ÖZKAN, M. A. YILMAZ, E. SULUKAN …… **425**

The Wear Resistance Increase of Boric Acid Synthetic Base Oil Mixture by Adding MoS2
M. A. YILMAZ, D. ÖZKAN, E. SULUKAN …… **432**

Recrystallization of Ammonium Perchlorate on Amorphous Boron
B. BİLGİÇ ……. **439**

Mekanokimyasal Yöntemle Üretilen Elementel Borun Safiyetini Etkileyen Parametrelerin İstatistiksel Analizi
Ç. ATEŞ, B. BAYRAKTAR, M. BARIŞ ……... **446**

A New System Design for the Production of Elemental Boron by Electrochemical Method in Industrial Scale
G. BİLGİÇ, M. ŞAHİN, S. BİLGİÇ ……... **456**

10B Isotope Separation to be Used in Nuclear Control Rods by Continuous Annular Chromatography
Z. AKTOSUN, G. ÖZÇELİK, A. R. ÖZDURAL ……. **465**

Organobor ve Borlu Polimerler …….. **475**
Organoboron an Boron Polymers

Synthesis of Carborane Derivatives for Characterization of Carbocations
S. DOĞAN, A. AKDAĞ …… **476**

Synthesis and Characterization of Boric Acid Based Polyurethanes
S. ÖZTÜRK, S. SÜRDEM ……... **490**

Borlu Cam, Fiber ve Kompozit Malzemeler ……..…..…. **496**
Boron in Glass, Fiber and Composite Materials

3D Printing of Continuous Fiber Composites - Prospect for Boron Composites-
M. UEDA, R. MATSUZAKI, A. TODOROKI …….. **497**

Comprehensive Comparative Assessment of Technological, Physical, Chemical and Environmental Properties of Glass for the Production of E-Glass Fiber with Boron and Without Boron
Yu. G. PAULIUKEVICH, L. F. PAPKO, E. E. TRUSOVA, I. Yu. KOZLOVSKAYA ……..... **503**

Influence of Boron-Containing Components on Processing of Basalt Melts and Glasses
Yu. G. PAULIUKEVICH, L. F. PAPKO, A. P. KRAUCHUK, A. L. NARKEVICH …… **509**

Production of Foam Glass by Waste Glass and Boron Mineral
T. KAVAS, R. KURTULUŞ ……... **515**

Efficient Technology for the Fabrication of Ultra High Temperature Borides and Composites
K. GÜRCAN, E. AYAS ……..... **525**

Bor Nitrür Nanotabaka (BNNT) Katkılı Poli(laktik asit) Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu
M. BALCI, H. ÇELEBİ ……... **532**

B4C Partikül Takviyeli Magnezyum Metal Matrisli Kompozit Malzemelerinin Toz Metalurjik Yöntem ile Üretimi ve Karakterizasyonu
A. AKBAŞ, M. ÇÖL, R. YAMANOĞLU ……..…… **542**

A Study of Mechanical and Microstructural Properties of Boron Carbide Reinforced Aluminum Composites
N. F. YILMAZ, M. F. KALKAN, M. YILMAZ ……... **548**

Bornitrür İçeren Biyokompozit Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu
D. DOĞAN, A. Ü. METİN ……... **555**

Corrosion Behaviour of Borax Reinforced Aluminium Matrix Composites
A. YAVUZ ……. **560**

Tuz Fabrikası Atığı Olan Uçucu Kül ve Organik Bazlı Polimerden Kompozit Eldesi
Z. G. YALÇIN, M. DAĞ, E. AYDOĞMUŞ, M. BAYRAM ……..…… **569**

Borlu Yapı Malzemeleri ve Borlu Emprenye Kimyasalları ……..…. **572**
Boron in Impregnated Chemicals and Construction Materials

Wood and Boron: A Natural Harmony
S. N. KARTAL, E. TERZİ ……..…….. **573**

Yüksek Bor Oksitli (B2O3) Sırlar ile Çatı Kiremitlerinin Özelliklerinin Geliştirilmesi
S. Ö. VARIŞLI, B. ÖZTÜRK …….. **580**

The Investigation of Boron and Copper Leaching from Vacuum-Pressure Treated Scots Pine
S. YILDIZ, C. ESEROĞLU, S. SÜRDEM, C. SÖĞÜTLÜ, A. YÖRÜKOĞLU ……..… **586**

Sert Porselen Sırının Teknolojik Özelliklerine Sahip Hızlı Pişirime Uygun Sır Kompozisyonunun Geliştirilmesi
Z. KARAAĞAÇ, G. DURNA, A. KARA, Z. E. OYTAÇ …….. **591**

The Characteristics of Boron Modified Active Belite (BAB) Cement
A. SAĞLIK, T. BATMAZ …… **599**

Ahşabın Borik Asit ve Viniltrimetoksisilan ile Modifikasyonu
Ş. S. ARPACI, E. PESMAN, M. A. ERMEYDAN, E. D. TOMAK …….. **614**

Effect of Styrene Modification on Boron Leaching from Wood
E. D. TOMAK, M. A. ERMEYDAN, Ş. S. ARPACI, E. PESMAN ……..…… **622**

Kademeli Gerilme Değerleri İçin Kolemanit Dolgulu Malzemelerin Kısa Süreli Sürünme Özelliklerinin İncelenmesi
T. ŞAHİN, B. AYDEMİR, Ş. ŞAHİN …….……. **630**

Bor Katkılı Bims Tuğla Üretimi
A. G. ÇELİK, S. SÜRDEM, R. KIZILTAŞ, H. DOYURAN,
Y. ERDOĞAN, A. YÖRÜKOĞLU …….……. **639**

Bor Katkılı Perlit Tuğla Üretimi ve Karakterizasyonu
A. G. ÇELİK, T. UYGUNOĞLU, İ. GÜNEŞ, Ü. Ö. AKDEMİR …… **649**

Preliminary Evaluation of Boron Movement from Ulexite and Coleminate-containing Rods in Wood
S. N. KARTAL, E. TERZİ, A. F. KANTÜRK, M. ÇORDAN, S. AYDIN, S. PİŞKİN …...…… **660**

Borlama Süresinin İnşaat Donatısı Korozyonu Üzerine Etkisi
T. UYGUNOĞLU, A. G. ÇELİK, İ. GÜNEŞ …….…… **668**

Kolemanit İçeren Harçların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi
H. TANYILDIZI, M. BULUT, Z. ARTUN ……...…….. **675**

Kolemanit Katkılı Betonun Basınç Dayanımının ve Ultrasonik Dalga Yayılma Hızının İncelenmesi
H. TANYILDIZI, Z. ARTUN, M. BULUT …….…… **681**

Bor Katkısının Baz Alçı Özelliklerine Etkisi
H. DOYURAN, S. T. KOLUKISA, R. KIZILTAŞ, N. GÖNEN, S. SÜRDEM ……...… **689**

Vitrifiye Ürünlerin Sır Kompozisyonunda Ergitici Olarak Kolemanit ve Üleksitin Kullanılması
Usage of Colemanite and Ulexite as a Fluxer in Glaze Composition of Vitrified Products
Z. B. ÖZTÜRK, G. YILDIZ, U. CAVLAK …… **698**

Borlu Boya ve Yanmaz Malzemeler …… **704**
Boron Dyes and Nonflammable Materials

Industrial Works and Possible Projects for Textile Fabric Production by Using Boron Compounds
S. BERKEM, Z. TOPSAKAL, F. KURU, G. ÖZÇELİK …… **705**

Kalsiyum Oksitten Kalsiyum Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği
G. GÜNGÖR, D. Y. AYDIN, M. GÜRÜ …… **715**

Mekanokimyasal ve Yaş Yöntemle Kurşun Floroborat Üretiminin Optimizasyonu
H. KURT, M. GÜRÜ, D. Y. AYDIN, F. AKKURT, H. İÇEN, F. KURU, A. YÖRÜKOĞLU

Bor Esaslı İndirgeme Ajanının İndigo Boyama Prosesinde Emdirme Yöntemiyle Uygulanması
G. ÖZKARADEMİR, M. ERKOÇ, D. ŞARAPNAL …… **726**

Bor ve Enerji …… **730**
Boron and Energy

MgB2: Endüstriyel Uygulama Potansiyeli
A. GENCER …… **731**

Shielding Properties of Boron in Nuclear Energy
A. E. OSMANLIOĞLU, Ş. G. ÖZKAN …… **745**

Hekzagonal Bor Nitrür Malzemenin Pu-Be Nötron Kaynağı Karşısındaki Nötron Zayıflatma Özellikleri
B. BÜYÜK, A. B. TUĞRUL, N. AY …… **749**

Boron Katkılı Hidroksiapatit Malzemelerin Radar Absorblama Özellikleri
A. DERE, F. YAKUPHANOĞLU …… **753**

İçten Yanmalı Motorlar İçin Geliştirilen Bor İçerikli Yakıtların Bazı Teknik Verilerinin Değerlendirilmesi
S. T. GÜVENÇ, M. ŞAHİN …… **758**

Deneysel Tasarım Yöntemi ile Karbonlama Tepkimesinin İncelenmesi
M. E. KİBAR, A. N. AKIN …… **763**

Hidrojen Depolama Malzemelerinden n-Bütilamin Boranın Sentez Koşullarının İncelenmesi
H. B. MURATHAN, G. ÖZKAN, G. ÖZKAN …… **773**

Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretim Sisteminin Geliştirilmesi
F. G. BOYACI SAN, Ç. KARADAĞ, B. ERDÖR TÜRK, E. ÇENGELCİ, M. KILIÇ, E. OKUMUŞ …… **778**

Bor Doplu CVD Grafen Üretimi ve Yakıt Pili Performansı
M. S. YAZICI, F. G. BOYACI SAN …… **785**

PEM Yakıt Pilleri İçin Borik Asit Katkılı SPEEK-PVA Kompozit Membran Geliştirilmesi
T. N. KARAMETE, A. ŞAHİN, İ. AR …… **790**

Boron-Containing Metal-Organic Frameworks for Hydrogen Storage Applications
D. ÖZER, D. A. KÖSE, N. A ÖZTAŞ …… **800**

Yüksek Hidrojen Depolama Kapasitesine Sahip Amonyak Boranın Sentezi ve Karakterizasyonu
R. KIZILTAŞ, G. ÖZKAN, D. Ö. ÖZGÜR, S. SÜRDEM …….……. **803**

The Effects of Boron Substitution in Lithium Manganese Oxide (Li2MnO3) Cathode Material for Li-ion Batteries
Ş. ATEŞ, H. BAVEGHAR, S. AKTAŞ, G. ÇELİK, O. M. ÖZKENDİR ……..…… **812**

Bor Katkılı Alternatif Yakıt Kullanımının Uçak Motor Performansına Etkileri
S. EKİCİ, M. ŞAHİN, T. H. KARAKOÇ ……..….. **817**

Bor Geri Kazanımı ve Çevre ……..…… **821**
Recovery of Boron and Environment

Innovative Materials and Processes for Removal of Boron From Aqueous Solutions
M. BRYJAK, N. KABAY, B. TOMASZEWSKA ……..……. **822**

Separation and Recovery of Boron from Various Water Resources
N. KABAY, E. GÜLER, B. TOMASZEWSK, M. BRYJAK …… **828**

Mikrobiyal Tuzsuzlaştırma Hücresi Kullanılarak Sulardan Bor Giderimi ve Enerji Üretimi
A.Y. GÖREN, H. E. ÖKTEN ……... **836**

Adsorption of Hexavalent Chromium From an Aqueous Phase by Chemically Modified Composite Material Containing Boron
A. OLGUN, A. KARA, P. SEVİNÇ ……..…… **843**

Sakarya İli Sapanca Gölünde Mevsimsel Bor Derişimin Araştırılması
Z. KARAÇOBAN, H. ALTUNDAĞ …… **848**

Boron Removal from High Boron Containing Water Sources by Membrane Technologies
B. ZEYTUNCU, S. GÜÇLÜ, B. ERYILDIZ, A. YÜKSEKDAĞ, S. KORKUT, T. TÜRKEN, M. E. PAŞAOĞLU, R. KAYA, A. KAZAK, M. CEYLAN, M. İ. ÜNLÜ, S. ÜN, S. YILMAZ, A. ÇELİKER, İ. KOYUNCU ……..….. **852**

Atık Jips Kullanılarak Amonyum Sülfat Üretilebilirliği
T. A. BOYNUEĞRİ, M. Y. SERİN, S. DURSUN, F. C. METİN ……..…… **856**

Kırka Bor İşletme Müdürlüğü Üretim Faaliyetleri Sonucu Kirlenebilen Kondensin Arıtılarak Kazan Besi Suyu Olarak Kullanılabilirliği
M. CEYLAN, M. İ. ÜNLÜ, S. YILMAZ, A. ÇELİKER, Z. B. Ö. SARIHAN, B. KESKİNLER, M. S. ÖNCEL, M. KOBYA, A. KARAGÜNDÜZ ……..…… **865**

Boron in Nuclear Waste Management
A. E. OSMANLIOĞLU, Ş. G. ÖZKAN ……..…… **875**

Utilization of Core-Shell Type N-Methyl-D-Glucamine Functionalized Ion Exchange Resins for Separation of Boron from Geothermal Water
F. ŞEN, E. ALTIOK, P. CYGANOWSKI, M. BRYJAK, N. KABAY, M. ARDA, M. YÜKSEL ……...…… **879**

Effect of Operational Parameters for Boron Removal from Geothermal Water by Reverse Osmosis (RO) Membranes
E. GÜLER, G. ÖNER, N. KABAY, M. YÜKSEL ……..…… **885**

Removal of Boron from Geothermal Water by Sequential Reverse Osmosis (RO) and Ion Exchange Processes
E. ALTIOK, F. ŞEN, J. WOLSKA, N. KABAY, M. BRYJAK, M. ARDA, M. YÜKSEL …... **891**

Separation of Boron and Lithium from Aqueous Solution via Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED)-Effect of Sample Solution pH
D. İPEKÇİ, S. BUNANI, E. ALTIOK, N. KABAY, M. ARDA, K. YOSHIZUKA, S. NISHIHAMA ……...……. **899**

Yüksek Konsantre Borik Asit Gideriminde Aljinat Bazlı Kompozit Adsorbent Kullanımı
K. ASLAN, O. ÇOBAN, F. B. ALP ……...….. **908**

Bor İşletme Atığının Kauçuk Sektöründe Dolgu Maddesi Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi
A. Ö. ÖZDEMİR, H. GÜRER, D. A. ŞAHBAZ, E. GÖKSU, A. T. DÖNMEZ …….. **919**

Bor Açık İşletmelerinde Su Yönetiminin Önemi ve Kontrollü Drenaj Temelli Planlama Modeli
T. ONARGAN, O. AKSOY, K. KÜÇÜK, C. ŞİMŞEK, G. AKINCI ……..……. **926**

Atık Sulardan Borun Aktif Karbon ile Modifiye Edilmiş Kriyojeller ile Geri Kazanımı
H. D. GİRGİN, C. HAKTANIR …….. **939**

Bor ve Sağlık Uygulamaları ……..……..… **943**
Boron and Health Applications

Does Boron Exposure Pose a Risk to Human Health at Occupational and/or Environmental Exposure Levels?
Y. DUYDU, N. BAŞARAN, C. A. YALÇIN, A. ÜSTÜNDAĞ, S. AYDIN, H. G. ANLAR, M. BACANLI, K. AYDOS, C. S. ATABEKOĞLU, K. GOLKA, K. ICKSTADT, T. SCHWERDTLE, M. WERNER, H. M. BOLT ……..……. **944**

Bor ve Bor Türevlerinin Sağlık, Ekoloji ve Biyomühendislik Alanlarında Kullanımı
S. SUGEÇTİ, E. BÜYÜKGÜZEL, K. BÜYÜKGÜZEL …… **954**

Diazinona Maruz Bırakılan Drosophila melanogaster'lerde Üreme Performansı ve DNA Hasarına Karşı Borik Asitin Koruyucu Etkisinin Belirlenmesi
F. Z. NAVRUZ, D. A. ACARÖZ, S. İNCE ……...…….. **958**

Investigation of the Effects of Two Boron Containing Compounds on Neuronal Survival in Vitro Axotomy Model
M. OZANSOY, C. S. PARLATAN, B. Ç. OZANSOY, L. HANOĞLU ……...…… **965**

Inductive Effect of Boron on Mesenchymal Stem Cell Differentiation
P. N. TAŞLI, A. DOĞAN, S. DEMİRCİ, E. A. ABDİK, H. ABDİK, F. ŞAHİN ……...….. **969**

Borik Asitin Prostat Kanser Hücreleri Üzerindeki Anti Kanser Potansiyeli
R. KÜÇÜKDOĞRU, Ö. T. ÖZDEMİR, M. E. ARSLAN, H. TURKEZ ……..…… **974**

Use of Mutant P53 Gene Targeted Lead Borate Nanoparticles in Cancer Treatment and Production Method of These Nanoparticles
T. B. HAYAL, B. BÜLBÜL, F. ŞAHİN …….. **983**

Yeni Sentez Bor Bileşiğinin FAK/ERK/NF-κB Sinyal Yolağının İnhibisyonu Aracılığıyla Prostat Kanseri Hücrelerinde Anti-Karsinojenik Etkisinin İncelenmesi
B. E. TEPEDELEN …….…….. **988**

Günlük Alınan Borun Sperm Profiline Etkisi
M. KORKMAZ ……..……... **996**

Hadronterapide Bor ve Karbon Demetinin Su Fantomundaki Enerji Dağılımlarının Karşılaştırılması
F. EKİNCİ, M. H. BÖLÜKDEMİR ……...……**1001**

Magnetic Nanocomposites of Boron for Biomedical Applications
O. İÇTEN, B. KARAN ……...…… **1007**

In Vitro Evaluation of the Antibiofilm and Anti-Quorum Sensing Potential of Boric Acid and Its Cytotoxicity
A. UGUR, R. BORAN, T. BAYGAR, Ö. CEYLAN, N. SARAC …… **1010**

Borik Asit İlavesinin Cam İyonomer Simanların Su Absorbsiyonuna Etkisinin Değerlendirilmesi
B. Ç. BAYINDIR, İ. BAĞ …… **1019**

The Effects of Boriding on the Cytotoxicity of CoCrW Dental Crowns
Y. UZUN, H. KOVACI, A. F. YETİM, A. TAGHIZADEHGHALEHJOUGHI, A. ÇELİK .. **1028**

Biyomimetik Boronik Asit Kopolimerlerinin Hazırlanması ve Adezyon Özelliklerinin İrdelenmesi
T. SEÇKİN, N. KIVILCIM …… **1035**

Boron Containing Mouthwash
S. S. HAKKI ……... **1044**

Determining the Antimicrobial Activity and Wound Healing Capacity of Disodium Octaborate Tetrahydrate
N. SARAC, T. BAYGAR, A. UGUR, Ö. CEYLAN, R. BORAN …… **1048**

Investigation of Antifungal Activity of Borax-Glycerin Against Candida Albicans
T. Ö. ÖGE, A. Ü. KESKİNER, F. B. ÖZDEMİR …… **1055**

The Wound Healing Activity of Sodium Pentaborate Pentahydrate (NaB) Containing Hydrogel
A. DOĞAN, S. DEMİRCİ, F. ŞAHİN …… **1061**

Assessment of The Anti-Quorum Sensing Activity and Cytotoxicity of Potassium Metaborate
Ö. CEYLAN, N. SARAC, A. UGUR, T. BAYGAR …… **1065**

The Effects of Boron on Adipogenesis and Fat Deposition in Human Adipose-Derived Stem Cells
E. A. ABDİK, H. ABDİK, P. N. TAŞLI, A. A. H. DENİZ, F. ŞAHİN …… **1074**

Boron-Containing Compounds as Potential Anti-Obesity Agents
H. ABDİK, A. DOĞAN, S. DEMİRCİ, T. B. HAYAL, E. A. ABDİK, P. N. TAŞLI, O. K. KIRBAŞ, F. ŞAHİN ……... **1079**

Diyabetik Yaraların Nano-Borik Asit Parçacık Emdirilmiş Poliüretan Süngerlerle Tedavisi
R. KAPUKAYA, A. KAPUKAYA …… **1085**

Spectroscopic Study and Investigation of Antifungal Activity of Antiseptic Magistral Drug against Candida Albicans
T. Ö. ÖGE, A. Ü. KESKİNER, F. B. ÖZDEMİR …… **1099**

Görüntüleme için Yeni Bir Aza-BODİPY Tasarımı
C. SOYLUKAN, F. ALGI …….. **1105**

Design and Synthesis of a Chemiluminogenic BODIPY
A. DEĞİRMENCİ, Ö. SONKAYA, M. P. ALGI, F. ALGI …… **1107**

Dysprosium-Borate Nanoparticles Induce Wound Healing in HaCaT Cell Line
B. T. BOZKURT, O. K. KIRBAŞ, P. N. TAŞLI, P. KOÇAK, B. BÜLBÜL, S. BEYAZ, C. ÇİFÇİ, F.ŞAHİN……..... **1110**

BODIPY-Tb(III) Dyad As A Probe For Reactive Oxygen Species
M. ALP, M. P. ALGI, F. ALGI …….. **1117**

New Antimicrobial Surfaces and Materials
O. DEMİR, Z. U. İYİGÜNDOĞDU, S. ARGIN, F. ŞAHİN …… **1119**

Boron Containing Compounds Promote the Survival and the Maintenance of Pancreatic β-cells
S. AYDIN, S. DEMİRCİ, A. DOĞAN, E. KAŞIKÇI, F. ŞAHİN …… **1124**

Tarımda Bor Uygulamaları ……..…… **1131**
Boron in Agricultural Applications

Tokat Kazova Topraklarında Borun Kimyasal Fraksiyonları ve Bu Fraksiyonlar ile Toprak Özellikleri Arasındaki İlişkiler
A. AKIN ……... **1132**

Bitki Yetiştiriciliğinde Bor Gübrelemesi
S. GEZGİN, F. G. YILMAZ, N. DURSUN ……..…… **1142**

İzmir İlinde Yetiştirilen Zeytin (Olea europaea L.) Ağaçlarının Bor ve Diğer Elementler Yönünden Beslenme Durumunun Belirlenmesi
A. DELİBORAN, K. SAVRAN, Ö. DURSUN, Ö. ERALP, T. PEKCAN, H. S. TURAN, E. AYDOĞDU, İ. ÇILGIN, H. A. ÖLMEZ, Ş. SAVRAN, F. Ö. GÜNGÖR, A. YILDIRIM, A. S. NACAR …… **1147**

Farklı Bor Uygulamalarının Buğdayın Verimine Etkisi
M. HAMURCU, E. E. HAKKI, Y. IŞIK, A. TOPAL, M. HARMANKAYA, F. G. YILMAZ, N. DURSUN, A. PANDEY, M. K. KHAN, M. A. DÜNDAR, S. GEZGİN ……..…… **1165**

Sera Koşullarında Farklı Bor Uygulamalarının Patates Bitkisinde Büyüme ve Yeşil Aksam Bor Konsantrasyonuna Etkisinin Belirlenmesi
M. IŞIK, M. B. TORUN ……..…… **1169**

Tarım Sektöründe Bor Tüketimi ve Eti Maden
O. ÖZKÖK ……..…. **1176**

Mikronize Bor Ürünlerinden 2-4mm Boyutlu Bor Granüllerin Endüstriyel Üretim Yönteminin Geliştirilmesi
O. ERSAN, H. K. KARATAŞ, S. ÖZEL, R. KAYA …… **1180**

Diamonyum Fosfat Çözeltilerinde Borojipsin Çözülmesiyle Üretilen Kompoze Gübrenin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi
R. GULİYEV, H. M. ŞİMŞEK ……..… **1186**

The Removal of Boron Emissions from Glass Furnace Flue Gases, Resulting in the Production of an Agricultural Boron Fertilizer
I. HAYATİ ……...… **1191**

Farklı Şekillerde Bor Uygulamalarının Şekerpancarı Yapraklarının Bor Kapsamı, Verim ve Kalitesine Etkileri
F. G. YILMAZ, N. DURSUN, T. DEĞER, M. G. YAZGAN, S. GEZGİN ……...……. **1195**

Marker Assisted Selection based Development of Boron and Salt Stress Tolerant Bread Wheat Material
E. E. HAKKI, A. PANDEY, M. K. KHAN, M. HAMURCU, S. GEZGİN, A. TOPAL, A. TAMKOÇ, M. R. OMAY, H. SUSLU, M. İNANÇ, P. A. SANTOS, K. GÜLCAN, N. AKGÜN, Z. Z. AVŞAROĞLU, N. EKEN, H. OMAY, N. BİLGİÇLİ, S. A. KAYIŞ, M. S. AKKAYA, S. TÜRKER ……..… **1199**

Molecular Insight in to Boron Hyperaccumulation of Puccinellia Distans
A. PANDEY, M. K. KHAN, E. E. HAKKI, M. HAMURCU, M. SAMEEULLAH, Ö. ÇELİK, S. GEZGİN, E. ATMACA, T. GÜMÜŞ, M. İNANÇ, Z. Z. AVŞAROĞLU, Ö. ÇAKIR, Ç. TARHAN …… **1203**

Investigation of Boron Tolerance Mechanisms in Boron Hyperacumulator Puccinellia Distans
H. ŞELALE, S. E. ÖZTÜRK, M. GÖKTAY, C. HAS, J. ALLMER, S. DOĞANLAR, A. FRARY …… **1206**

Farklı Şekillerde Bor Uygulamalarının Şekerpancarı Yapraklarının Mikrobesin Elementi Kapsamlarına Etkileri
M. G. YAZGAN, F. G. YILMAZ, N. DURSUN, T. DEĞER, S. GEZGİN ……**1216**

Erik Ağaçlarında (Prunus domestica L.) Bor Hareketliliği
S. D. BIYIKLI, M. A. TURAN ……..…… **1219**

Boron Uptake in Commercial Turkish Strawberry Genotypes
M. K. KHAN, K. GÜLCAN, P. A. SANTOS, A. PANDEY, E. E. HAKKI, M. HAMURCU, M. HARMANKAYA, S. GEZGİN ……..… **1224**

Bor Uygulamalarının Şekerpancarının Şeker Verimine Etkisi
M. HARMANKAYA, Y. IŞIK, F. G. YILMAZ, N. DURSUN, D. A. KULLUK, N. GÖKSU, N. DEMİRCİ, G. YALÇIN, K. TAŞPINAR, Ö. ATEŞ, V. ALVEROĞLU, S. GEZGİN ……. **1227**

Düzenleme Komitesi Başkanları / Organizing Committee Chair

- Prof. Dr. İsmail GİRGİN
- Assoc. Prof. Dr. Cemal ÇARBOĞA

Düzenleme Komitesi / Organizing Committee

- Assoc. Prof. Dr. Fatih AKKURT
- Dr. Sedat SÜRDEM
- Beyhan SAYIN
- Derya MARAŞLIOĞLU
- Dr. Abdi AYDOĞDU
- Dr. Abdulkadir SOLAK
- Dr. Poyraz YARGIÇOĞLU
- Dr. Serap TOPSOY KOLUKSA
- Dr. Sinem KARAKAŞ
- Dr. Zeynep TOPSAKAL
- Serdar ÇULHA
- Emine KALENDER
- Feride KURU
- Hüseyin DOYURAN
- Ragıp KIZILTAŞ
- Serhat YILDIZ
- Sevban DOĞAN
- Zeynep AKTOSUN

Yerel Komite / Local Committee

- Prof. Dr. Bülent KURT
- Assoc. Prof. Dr. Bülent AYDEMİR
- Assoc. Prof. Dr. Oktay ERDOĞAN
- Assoc. Prof. Dr. Uğur GÖKMEN
- Assoc. Prof. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK
- Assist. Prof. Dr. Hanifi ÇİNİCİ
- Assist. Prof. Dr. Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ

Bilimsel Komite / Scientific Committee

- Prof. Dr. Abdullah OBUT- Hacettepe Üniversitesi
- Prof. Dr. Adem KURT - Gazi Üniversitesi
- Prof. Dr. Ahmet Rıfat ÖZDURAL- Hacettepe Üniversitesi
- Prof. Dr. Ali ERDEMİR- Argonne National Laboratory
- Prof. Dr. Ali Ramazani- University of Michigan- Ann Arbor
- Prof. Dr. Ali Rehber TÜRKER - Gazi Üniversitesi
- Prof. Dr. Ali Rıza DEMİRKIRAN- Bingöl Üniversitesi
- Prof. Dr. Alpagut KARA- Anadolu Üniversitesi
- Prof. Dr. Antoine VİLLESUZANNE, University de Bordeaux
- Prof. Dr. Aydın ADİLOĞLU- Namık Kemal Üniversitesi
- Prof. Dr. Aydın GÜNEŞ - Ankara Üniversitesi
- Prof. Dr. Barbara Albert- Technische University Darmstadt
- Prof. Dr. Bekir KARASU- Eskişehir Anadolu Üniversitesi
- Prof. Dr. Bilgin KAFTANOĞLU- Atılım Üniversitesi
- Prof. Dr. Birgül Karan - Hacettepe University, Chemistry Department
- Prof. Dr. Burhanettin İNEM- Gazi Üniversitesi
- Prof. Dr. Bülent BOSTAN- Gazi Üniversitesi
- Prof. Dr. Cafer TURGUT- Aydın Adnan Menderes Üniversitesi
- Prof. Dr. Cevdet SÖĞÜTLÜ- Gazi Üniversitesi
- Prof. Dr. David EMIN- University of Mexico
- Prof. Dr. Dursun Ali KÖSE- Hitit Üniversitesi
- Prof. Dr. Emil Mihailow- University of Chemical and Technology
- Prof. Dr. Erol PEHLİVAN- Konya Teknik Üniversitesi
- Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI- Istanbul Teknik Üniversitesi
- Prof. Dr. Farid El-Tantawy- Suez Canal University- Tantawy
- Prof. Dr. Fikrettin ŞAHİN- Yeditepe Üniversitesi
- Prof. Dr. Gönül AYDIN- Adnan Menderes Üniversitesi
- Prof. Dr. Hacı DEVECİ- Karadeniz Teknik Üniversitesi
- Prof. Dr. Hani HENEIN -University of Alberta
- Prof. Dr. Harald HILLEBRECHT, Albert- Ludwigs- University Freiburg
- Prof. Dr. Hatem AKBULUT- Sakarya Üniversitesi
- Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI- Karabük Üniversitesi
- Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN- Gazi Üniversitesi
- Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENOĞLU- Istanbul Teknik Üniversitesi
- Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU- Atatürk Üniversitesi
- Prof. Dr. İskender IŞIK- Dumlupınar Üniversitesi
- Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK- Sabancı Üniversitesi
- Prof. Dr. Jean- Francois HALET- University de Rennes
- Prof. Dr. K. Mesut ÇİMRİN- Mustafa Kemal Üniversitesi
- Prof. Dr. Kadir YILMAZ- Kahramanmaras Sütcü İmam Üniversitesi
- Prof. Dr. Kanika Malik- Recent Developments in Materials Science Research
- Prof. Dr. Ken-ichi TAKAGI- Tokyo Kohan Co. Ltd.
- Prof. Dr. Levent BAŞAYİĞİT- Isparta Applied Sciences University

- Prof. Dr. Mehmet Suat SOMER- Koç Üniversitesi
- Prof. Dr. Metin Gürü- Gazi Üniversitesi
- Prof. Dr. Mustafa KARAMAN- Konya Teknik Üniversitesi
- Prof. Dr. Nalan KABAY- Ege Üniversitesi
- Prof. Dr. Nuran AY- Eskişehir Teknik Üniversitesi
- Prof. Dr. Nurdilek GÜLMEZOĞLU- Eskisehir Osmangazi Üniversitesi
- Prof. Dr. Onuralp YÜCEL- İstanbul Teknik Üniversitesi
- Prof. Dr. Osman Sönmez- Erciyes Üniversitesi
- Prof. Dr. Osman Yavuz ATAMAN- Orta Doğu Teknik Üniversitesi
- Prof. Dr. Ramazan ÇITAK- Gazi Üniversitesi
- Prof. Dr. Rasim KOÇYİĞİT- Tokat Gaziosmanpasa Üniversitesi
- Prof. Dr. Recep ÇALIN - Kırıkkale Üniversitesi
- Prof. Dr. Saip Nami Kartal-İstanbul Üniversitesi
- Prof. Dr. Sait GEZGİN- Selcuk Üniversitesi
- Prof. Dr. Sema BİLGE OCAK- Gazi Üniversitesi
- Prof. Dr. Sinan YAPICI- İnönü Üniversitesi
- Prof. Dr. Suat PAT-Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
- Prof. Dr. Sulkhan SHALEMBERİDZE, National High Technology Center Of Georgia
- Prof. Dr. Süleyman TABAN-Ankara Üniversitesi
- Prof. Dr. Şafak Gökhan ÖZKAN- İstanbul Üniversitesi
- Prof. Dr. Takaho TANAKA- Nat. Ins. for Materials Science
- Prof. Dr. Yannis F.Missirlis- University of Patras
- Prof. Dr. Yavuz SUN- Karabük Üniversitesi
- Prof. Dr. Yuri Grin- Max Planck Institute
- Prof. Dr. Yurij PADERNO- National Acedemy of Sciences of Ukraine
- Prof. Dr. Yusuf Öztürk- San Diego State Üniversitesi
- Prof. Dr. Yusuf UÇAR- Isparta Applied Sciences Üniversitesi
- Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN- Aydın Adnan Menderes Üniversitesi
- Prof. Dr. Zafer EVİS- Orta Doğu Teknik Üniversitesi
- Assoc. Prof. Dr. Arif UZUN-Kastamonu Üniversitesi
- Assoc. Prof. Dr. Atilla Gürhan ÇELİK- Giresun Üniversitesi
- Assoc. Prof. Dr. Bilal DEMİREL- Erciyes Üniversitesi
- Dr. Abdi Aydoğdu- Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
- Dr. Fevziye Süheyda HEPSEN TÜRKAY- Ahi Evran Üniversitesi
- Dr. Hesna ÖZCAN-TAGEM
- Dr. Kadriye KALINBACAK-TAGEM
- Dr. Osman OKUR- TÜBİTAK
- Dr. Özge Balcı - Koç Üniversitesi
- Dr. Umut Aydemir - Koç Üniversitesi
- Dr.Ümit ER- Eskisehir Osmangazi Üniversitesi

Davetli Konuşmacılar

- Prof. Dr. Barbara ALBERT Technische University Darmstadt
- Prof. Dr. Efstathios MELETİS Arlington, Teksas Universty
- Prof. Dr. Abidin TEMEL Hacettepe University
- Prof. Dr. Cahit HELVACI Dokuz Eylül University
- Prof. Dr. Hatem AKBULUT Sakarya University
- Prof. Dr. Ali GENÇER Ankara University
- Prof. Dr. Caner ZANBAK Turkish Chemical Manufacturers Association
- Prof. Dr. İbrahim Adnan SARAÇOĞLU Senior Advisor to the President of the Republic of Turkey
- Prof. Dr. Alpagut KARA Eskişehir Technical University
- Cem SAPMAZ General Manager of Nurol Technology
- Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK Sabancı University
- Prof. Dr. Josef MICHL University of Colorado
- Assoc. Prof. Dr. Masahito UEDA Nihon University
- Prof. Dr. Nuran AY Eskişehir Technical University
- Prof. Dr. Mehmet KORKMAZ Manisa Celal Bayar University
- Prof. Dr. Onuralp YÜCEL Istanbul Technical University
- Selçuk BERKEM SM Consultancy
- Prof. Dr. Mehmet Suat SOMER Koç Universty
- Prof. Dr. Ömer ŞAHİN Siirt University
- Serkan KELEŞER ETİ MADEN
- Prof. Dr. Metin GÜRÜ Gazi University
- Prof. Dr. Sadık DOST University of Victoria
- Prof. Dr. Syouhei NISHIHAMA The University of Kitakyushu
- Prof. Dr. Şafak Gökhan ÖZKAN Istanbul University-Cerrahpaşa
- Hakan KANLI ETIMINE SA.
- Prof. Dr. Marek BRYJAK Wroclaw University of Science and Technology
- Prof. Dr. Bilgin KAFTANOĞLU Atılım University
- Prof. Dr. Saip Nami KARTAL İstanbul Universty
- Prof. Dr. Şener OKTİK Şişecam
- Prof. Dr. Nalan KABAY Ege Universty
- Prof. Dr. Xuenian CHEN Henan Normal University
- Prof. Dr. Zafer EVİS Middle East Technical University
- Prof. Dr. Takao MORI University of Tsukuba
- Prof. Dr. Yalçın DUYDU Ankara University

Bor Pazarı, Ekonomisi ve Politikaları

Boron Market, Economics and Policy

Uzay Taşımacılığında Elektromanyetik Fırlatma Teknolojisi ve Bor

Erk İNGER
Atılım Üniversitesi, Sivil Havacılık Yüksek Okulu, Gövde ve Motor Bakımı Bölümü, Ankara, Türkiye
erk.inger@atilim.edu.tr

ÖZET

Gelecek yıllarda, Ay yerinde keşfedildiğinde, Ay'dan Uzay'a malzeme nakliyesi yeteneklerinin geliştirilmesi ve Uzay araçlarının yakıt ikmali için gerekli oksijen gibi Ay malların yörüngedeki depolara taşınaması sağlanacaktır. Genel olarak kimyasal fırlatma sistemi ile kıyaslandığında, EMFS (Elektromanyetik Fırlatma Sistemi) teknolojisinin, yakın gelecekteki üstünlükleri çok iyi açıklanabilir. EMFS'in yüksek kapasiteli taşıma, yüksek güvenlik ve çevresel sürdürülebilirlik ile düşük bakım maliyetleri ve yüksek verimlilik gibi çeşitli avantajları sunulmaktadır. Sunulan ön konseptin geliştirilmesi ve bu tür bir sistemle dağıtımının fizibilite ve net faydası ile ilgili, yüksek yük taşıma kapasitesine sahip oluşu EMFS'yi desteklemektedir. EMFS halen sürdürülen bir çalışmadır ve özellikle donanım geliştirme aşamasında dikkate alınması gereken birçok zorlukları bulunmaktadır. Bu çalışmada Yüksek Sıcaklık Süperiletken (HTSC) malzemeleri, ana güç üretimi, veriyolu çalışması, endüktif enerji depolama, devre açma anahtarları, başlatıcı sargılar ve yükler dahil, birçok EMFS bileşenleri için yaygın olarak kullanılan uygulamalardır.

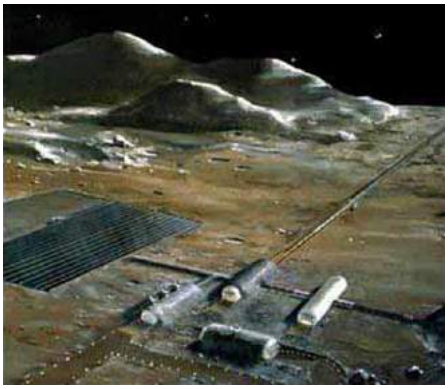
ABSTRACT

Future exploration of the Moon will require the development of capabilities in-situ restore utilization. Transport of Lunar commodities such as oxygen to orbiting depots will be used for refueling of space vehicles. EMFS (Electromagnetic Launching System) technology in general, could very well prove its advantages for the near future with compare to chemical launch system. EMFS offers various benefits such as high efficiency with high rated transportation, low maintenance with increased safety and environmental sustainability. Developing the preliminary concept presented here supports EMFS with high payloads regarding the feasibility and net benefit of deploying such a system. This is a work in progress and that there are many difficulties to be considered especially in hardware implementation. Applications of High Temperature Superconductors (HTSC) are prevalent for many of the EMFS components, including prime power generation, bus work, inductive energy storage, opening switches, launcher coils, and payloads.

GİRİŞ

Uzay aracının Ay atmosferinin dışında belli bir yüksekliğe kadar gönderilmesi işleminde Ay Uzay aracına verilecek ivme değeri (1.62 m/sn^2) Ay çekimi ivmesinden çok daha büyük olması ve aracın, Ay çevresinde dolanacağı saniyedeki yörüngesine oturabilmesi için yaklaşık 1.67 km hız değerine ulaşması gerekir. Çok yakın gelecekte Ay'dan Dünya'ya yüzlerce ton malzeme sevkiyat yapılması ve günlük düzineler seviyesinde yapılacak sevkiyatlarında elektromanyetik fırlatma sistemlerinin (EMFS) kullanılması ticari ve teknik açıdan daha kolay, ucuz ve gerekli görülmektedir. EMSL elektromanyetik uzay sistemlerinin kimyasal yakıtlı roket fırlatma sistemlerine olan üstünlüğü Lunar Base Applications of Superconductivity NASA Contract [1] kaynağında özetlenmektedir. EMFS sistemlerinde faydalı yük yüzdesi %10-%80 iken kimyasal roketli sistemlerde %1-%5 olmaktadır. EMFS faydalı yük ağırlığı 1 ton-5 ton iken kimyasal roketler için 5 kg-50 kg değerlerindedir. EMFS sistemleri lançerden 2 000 g-20 000 g ivme değerlerinde fırlatılır. Roket ve füze sistemlerinde bu değer 5 g-20 g civarındadır. Roket sistemleri ancak ayda bir tekrarlanabilmektedir. Oysaki EMFS sistemlerinde ayda 10 000 adet

fırlatma yapılabilmektedir. EMFS sistemleriyle günde 50 ton, roket sistemleriyle 1 ton yük taşınabilmektedir. Kimyasal roketlerde taşınan faydalı yükün kilogram taşıma maliyeti 4000$ - 40000$ mertebelerindedir. Bu değer EMFS fırlatmalarında kg başına 20$ -1000$ değerlerine düşmektedir. EMFS fırlatma sistemlerinde tehlike yok denilecek kadar azdır. Kimyasal roketli fırlatma sistemlerinde tehlike bulunmaktadır. EMSL Sistemlerinde Fırlatma güvenirliği %99,999 dur. Kimyasal roket fırlatmalarında bu değer %90-%98 değerlerindedir. Fırlatma için EMFS sistemlerindeki gerekli alanlar limitsizdir. Space Settlements: A Design Study [2], 1975 NASA raporuna göre Ay'dan Uzay Yerleşim Kolonilerine 10 milyon ton Ay Toprağının gönderilmesi, 1992 tarihinde hazırlanan NASA raporuna göre Ay'dan her yıl her birinde, çoğunluğu sıvı oksijen olan 1,5 ton faydalı yük taşıyan yılda 4400 sefer yapılması işlemlerinde EMFS teknolojisinin kullanılması NASA SP-509, Electromagnetic Launch of Lunar Material [3] kaynağında planlanmaktadır**.** Diğer taraftan Dünya'mızın nüfusu arttıkça, enerji, besin, ham madde gibi önemli bazı gereksinimlerin büyük bir miktarı Uzay'dan temin edilmesinde de EMFS teknolojisinin kullanılması öngörülmektedir. Ay'da atmosferin olmayışı atmosferik sürtünme kayıplarını ortadan kaldırmaktadır. Ay çekiminin düşük olması nedeniyle yörünge hızının elde edilmesinde elektromanyetik fırlatma teknolojisi oldukça yeterli görülmektedir. Şekil 1'de gelecekte Ay'da kurulması planlanan bir Uzay fırlatma tesisi yer almaktadır [4]**.**



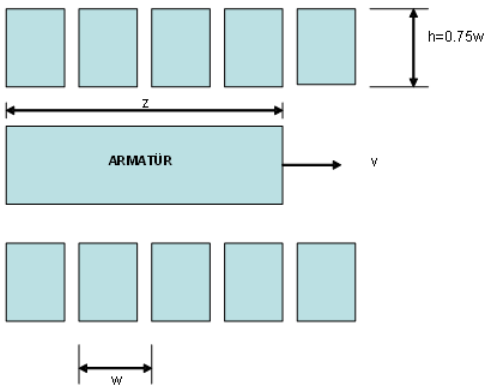
Şekil 1. Gelecekte Ay'daki uzay fırlatma tesisi görüntüsü

Elektromanyetik fırlatma sistemleri Uzay'da ve Dünya'da geleceğin yaşam biçiminde kullanılan önemli bir donanım olacaktır. Bu bağlamda elektromanyetik enerji kaynağıyla fırlatılan Uzay araçlarının lançer içinde hedeflenen büyüklükte yörünge hızlarına ulaştırılması, yapısal yüklerinin düşürülmesi, böylelikle sistemin hafifletilmesi, daha çok ve emniyetli atışların yapılabilmesi, elektromanyetik fırlatma sistemi maliyetlerini önemli ölçüde ucuzlatmaktadır. Bileşenleri iyileştirmeye ek olarak, HTSC olarak magnezyum diborür, daha güçlü manyetik alanlar üretmek ve sıkı soğutma gereksinimlerini azaltmak için güçlü bir alternatif malzeme olmaktadır. Uygulamalarda tonlarca kullanılacak MgB_2 tozunun sargı teli haline getirilmesi Kaynak [5]te araştırılmıştır. Enerji, malzeme ve ekipman maliyetlerine ek olarak faydalı yük taşıma kapasiteleri ve tekrar kullanılabilme özellikleri Uzay aracı taşıma maliyetlerini belirleyici rol oynamaktadır. Benzer çalışmalarda, Kaynak [6]da Dünya'dan ve bu çalışmada Ay'dan yapılacak EMFS atışlarıyla erişilmesi öngörülen, lançer çıkış hızı, fırlatma ivmesi ve faydalı yük performans parametrelerinin hesaplanma uygulamaları incelenmektedir.

Elektromanyetik fırlatma sistemi (EMFS)

Elektromanyetik fırlatma sisteminde, kapasitörlere yüklenen elektrik enerjisi ve geri gerilimi indükleyerek üretilen endüktif kuvvetle, potansiyel enerji sistemin toplam verim özelliğini kullanarak kinetik enerjiye çevrilir. Silindirik bir taşıma aracı (armature), herhangi bir temas olmaksızın eşit aralıklı sarımlı tel bölümler boyunca hızlanmaya başlar. Kavramsal tasarım modelinde, istenen hız, farklı ivme ve fırlatma mesafeleri kullanılarak Barry Marder [7], Seog-

Whan Kim [8] ve Barry Marder [9] tarafından matematiksel olarak hesaplanmıştır. Şekil 2. çok sarımlı elektromanyetik fırlatma sistemini boyutları ile göstermektedir.



Şekil 2. Çok sarımlı elektromanyetik fırlatma sisteminin boyutları

İndüksiyon, (Henry)

Endüktans hesaplamalarında dikdörtgen kesitli tel sargı modelleme denklemi kullanılır.

$$L_{rectagular} = \mu_0 \mathrm{B}\, ln\left[1.39\frac{\mathrm{B}}{A}\right] \qquad (1.1)$$

A, Sargı iç yarıçapı, (m)

B, Sargı dış yarıçapı, (m)

μ_0, $permeability. 4\pi 10^{-7}\ (Henry / m)$

$$B = r = A + \frac{3}{8}w \qquad (1.2)$$

Dikdörtgen ve dairesel kesit alanları arasındaki kesit faktörünü kullanarak,

$$\pi A^2 = 0.79\frac{3w}{4}h,\ ve,\ h = \frac{3w}{4}$$

hesaplamalarında kurulan endüktans ilişkisi aşağıda ifade edilmiştir.

$$L_{circle} = \mu_0\, r \ln\left[1.39\frac{B}{A}\right] = L\ (Henry) \qquad (1.3)$$

r , (m),ortalama sargı yarıçapı $w, (m)$, sargı sarım genişliği $h, (m)$,sargı sarım yüksekliği

$A, (m)$,Minimum sargı yarıçapı $B, (m)$, maksimum sargı yarı çapı

Akım şiddeti (Amper)

Manyetik alan, akım gücü, geçirgenlik ve sargı yoğunluğu gibi parametrelerin işlevidir.

$$\mathrm{B} = \mu_0\left(\frac{I_k N_k}{w}\right) \qquad (1.4)$$

Sargılarda geçirgenliğe bağlı manyetik alan nedeniyle oluşan toplam akım kuvveti milyon amperlere ulaşır. Sonuçlar (1.5)te değerlendirilmiştir.

$$N_k I_k = \frac{\mathrm{B}\, w}{\mu_0} \qquad (1.5)$$

Ancak Barry Marder [7] yaptığı deneylerde, sargılarda manyetik alan nedeniyle oluşan toplam akım yukarda verilen teorik değerin yarısı olduğunu ifade etmiş ve bu denklemi aşağıdaki gibi değiştirmiştir.

$$N_k I_k = \frac{\mathrm{B}\, w}{2\mu_0} \qquad (1.6)$$

Potansiyel enerji (Joulle)

Bir endüksiyon motorunda, enerji depolama miktarı, akım kuvvetinin karesinin yarısının, sargılar üzerinde indüklenen endüksiyon ile çarpılmasıyla doğru orantılıdır.

$$PE = \frac{\beta L(N_k I_k)^2}{2} = \frac{1}{2} CV^2 \qquad (1.7)$$

(1.3)ve (1.5) nolu denklemleri yerleştirmek suretiyle,

$$PE = \frac{\beta \mu_0\, r \ln\left[1.39\frac{B}{A}\right]\left(\frac{\mathrm{B}\, w}{\mu_0}\right)^2}{2} \qquad (1.8)$$

β , değeri EMFS hesaplama uygulamalarında 0.5 olarak alınmaktadır.

Verim (η)

Verim, potansiyel enerjiden dönüştürülen kinetik enerjinin oranıdır.

$$P = Fv = \frac{\eta(PE)}{\left(\frac{w}{v}\right)}$$

$$\eta = \frac{Fw}{PE} \qquad (1.9)$$

$P, (Watt)$,Güç $m, (kg)$, taşıma aracının kütlesi

$v, (m/s)$,aracın hızı $g, (9.81 m/s^2)$,yer çekimi ivmesi

İvme (m/s²)

Tüm verimliliğin ve PE, potansiyel enerjinin birbirine eşit olduğu varsayılarak ve aşağıdaki (1.9) ifadesinden yararlanılarak;

$$\eta = \frac{maw}{PE}$$

$$a = \frac{\eta(PE)}{mw} \qquad (1.10)$$

Elektromanyetik kuvvet (F)

Fırlatma sisteminde elde edilen elektromanyetik kuvvet sisteme uygulanan gerilimin karesi ve kapasitansla doğru orantılı olarak değişim gösterir.

$$F = \frac{\eta PE}{w} \qquad (1.11)$$

Kapasitans (Farad)

Potansiyel enerji PE, kapasitans ve voltajın karesi ile sargılarda endüklenen endüksiyon ile mevcut akım şiddetinin karesinin yarısına eşittir.

$$PE = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} \beta L(N_k I_k)^2$$

$$\mathrm{B} = \frac{\mu_0 (N_k I_k)}{w}$$

$$N_k I_k = \frac{w\mathrm{B}}{\mu_0}$$

Kapasitans, manyetik alan, ortalama yarıçap ve sargı uzunluğu kullanılarak elde edilir. Kapasitans, uygulanan voltaj ve geçirgenlikten ters orantılı olarak etkilenir (1.12).

$$C = \frac{w^2 \mathrm{B}^2 r \ln\left[1.39\frac{B}{A}\right]}{2\mu_0 V^2}, \quad (1.12)$$

Launching velocity (m/s) v_L

Denklemindeki kapasitansın deşarj süresi, sargı bölümünün yükselme süresi olarak alınmış ve aşağıda ifade edilmiştir**.**

$$\tau_k = \frac{\pi}{2} N_k (\beta LC)^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

w, sargı genişliği yükselme uzunluğuna eşittir.

$$v_L = \frac{2w}{\pi N_k \sqrt{\beta LC}} \quad (1.14)$$

$\beta = 1/2$,endüktans, and $L,(1.2)$kapasitans, $C,(1.12)$in(1.13), (1.15)te yerleştirilerek hız ifadesi elde edilir.

$$v_L N_k = \frac{4V}{\pi r \mathrm{B} \ln\left[1.39\frac{B}{A}\right]} \quad (1.15)$$

Fırlatma mesafesi boyu (m)

İvme a, lançer hızı v_L, kullanılarak, fırlatma mesafesi s elde edilir.

$$s = \frac{(v - v_0)^2}{2a} \quad (1.16)$$

Segment (dilim) adedi

Dilim adedi, k, sargı genişliği, w ,lançer boyu , s , değerlerini kullanarak bulunur.

$$k = \frac{s}{w} \quad (1.17)$$

Fırlatma Süresi, (s)

Fırlatma süresi, t , fırlatma mesafesi, s, ve ivme, a, in (1.18).

$$t = \sqrt{\frac{2s}{a}} \quad (1.18).$$

Yörüngeye Giriş Hızı (m/s)

Herhangi bir yükseklikte EMSL yörüngeye giriş hızı v_{ROV}, hızı, kinetik enerji ifadesinin potansiyel enerjiye eşitlenmesi ile hesaplanır (1.19).

$$\frac{\Delta E}{m} = \frac{1}{2} v_{h1}^2 + g h_1 \quad (1.19)$$

Ayda yörünge hızı (1.20)

$$v_{h1} = \sqrt{\frac{GM_{AY}}{r_{AY} + h_1}} \quad (1.20)$$

Yörüngeye girmek h_1 yüksekliği için gerekli hız (1.21) bağıntısında ifade edilmiştir.

$$v_{ROV} = \sqrt{2\frac{\Delta E}{m}} \quad (1.21)$$

$G = 6.67(10^{-11})\frac{Nm^2}{kg^2}$, $r_{AY} = 1737km$, $M_{AY} = 73.477(10^{21})kg$

Uzay aracının yörünge hızı yaklaşık 1680 m/s EMFS tarafından sağlanmalıdır.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Ay uzay aracının tasarım parametreleri ve sonuçlar

Uzay aracının yapılacak hesaplamalarda, uzay aracının kütlesi (kg), ortalama araç çapı (m), sarım genişliği (m), gerilim (volt), manyetik alan (Tesla) ve verim değerleri, ön tasarım parametreleri olarak simülasyon programına girilir.

Tablo 1. Simülasyon Sonuçları

ÖNGÖRÜLEN VERİLER				
Kütle(kg)	**13000**		**1500**	
Ortalama Yarıçapı (m)	**0.60**		**0.60**	
Sargı Uzunluğu (m)	**0.20**		**0.53**	
Gerilim (Volt)	**60000**		**42000**	
Manyetik Alan (Tesla)	**25**		**25**	
Verim	**0.01, 0.02**		**0.01, 0.02**	
	Verim $\eta = 0.01$	**Verim** $\eta = 0.02$	**Verim** $\eta = 0.01$	**Verim** $\eta = 0.02$
Ort. Sargı Çapı (m)	**0.675**	**0.675**	**0.768**	**0.768**
İndüksiyon (µHenry)	**2.1**	**2.1**	**1.56**	**1.56**
İvme (m/s^2)	**124**	**373**	**9482**	**6321**
Lançer Çıkış Hızı (m/s)	**1883**	**1883**	**1884**	**1884**
Sıcaklık Artımı (°C)	**95**	**95**	**61**	**61**
Potansiyel Enerji (MJ)	**32.29**	**32.29**	**167.5**	**32.286**
Kapasitans ($\mu Farad$)	**17937**	**17937**	**189928**	**189928**
Akım Şiddeti (A)	**7,96**	**7,96**	**21**	**21**
Fırlatıcı Uzunluğu (km)	**12.8**	**4.27**	**0.150**	**0.224**
Sargı Sayısı (10^3)	**64**	**21.33**	**283**	**423**
FırlatmaSüresi (s)	**14.4**	**22.9**	**0.18**	**0.27**

Ay'dan yapılacak fırlatmalarda Ay çekim ivmesinin Dünya yer çekimi ivmesinden 6 misli daha düşüktür. Ay'ın 1680 m/s olan yörüngeye giriş hızı, yaklaşık 8000 m/s olan Dünya'nın yörünge hızından düşüktür. Tablo 1'de görüldüğü gibi Kaynak [4, 10]de kullanılan Uzay aracı ağırlıkları ile sevkiyat yapılması planlanmıştır. Uygulanan hesaplama tekniğiyle benzer sonuçlar bulunmuştur. Yüzde bir verimle çalışan 13 ton toplam yükle 12.8 kilometrelik lançerde, her 14.4 saniye içerisinde saniyede 1883 m hızla fırlatma gerçekleştirilebilmektedir (Tablo 1). Ay'daki bu sistemle taşınacak kütle 1500 kg değerine azaltıldığı taktirde, yüzde bir verimle fırlatma mesafesi 150 metreye düşürülmekte ve Uzay aracı ivmesi 9482 m/s^2 ulaşmaktadır. Her iki araçla da 1670 m/s üzerinde olan yörüngeye girme hızları elde edilmiştir. Ay yüzeyinden Uzay'a yapılan EMFS fırlatma çalışmalarında, Kolm [4] tarafından da yüksek ivmeli sonuçlar bulunmuştur. Donanım sağlanmasında en önemli iki sorun 25 Tesla değerindeki manyetik alanın elde edilmesi ve 56000-60000 Volt mertebesindeki elektrik geriliminin sisteme temin edilmesidir. Lançer boyu ve sargı sayısı sistemin temininde yaşanacak diğer sorunlardır. Sonuçlar incelendiğinde, 13 tonluk araç örneğinde EMFS bobin çapı 1.335 m,tel kalınlığı 7.5 cm, fırlatıcı uzunluğu 12.8 km, sargı sayısı 64000 oluşu göz önüne alındığında kullanılacak olan MgB_2 borlu süper iletken kullanım miktarıyla, çok önemli ve strajetik bir Uzay malzemesidir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Lyndon B., Lunar base applications of superconductivity, National Aeronautics and Space Administration. Johnson Space Center Advanced Projects Office, NASA Contract No. NAS9-17878, Eagle Eng. Report No. 88-218, 1988.

[2] Space settlements: A Design Study by NASA, Gerard K. O'Neill, Original Title Space Settlements: A Design Study, Stanford University and the Ames Research Center of the National Aeronautics and Space Administration, ISBN 1410218228 (ISBN13: 9781410218223)

[3] Snow W. R., Kolm H. H., Electromagnetic launch of lunar material, NASA SP-509. Energy, Power and Transport, 117, 2, 1992.

[4] Snow, W. R., Kolm, H. H., Electromagnetic launch of lunar material, Johnson Space Center, Space Resources. Volume 2: Energy, Power, and Transport, 117-135 (SEE N93-16905 05-91), 1992NASSP.509B.117S.

[5] Akyuz, Y., Bicer, A., Guru, M., Synthesis and processing of Al sheathed MgB_2 tapes by powder in tube method and determination of superconducting and mechanical properties, Mater Design, 28, 9, 2500-2504, 2007.

[6] İnger, E., Electromagnetic launching systems to geosynchronously equatorial orbit in space and cost calculations, IEEE T Plasma Sci, 45, 7, 1663-1666, 2017.

[7] Marder B., A coilgun design primer, IEEE T Magn, 29, 1, 1993.

[8] Kim S. W., Jung H. K., Hahn S. Y., Optimal design of multistage coilgun, IEEE T Magn, 32, 2, 1996.

[9] Marder B., Slingshot- a coilgun design code, SAND2001-1780, 2001.

[10] McNab I. R., Launch to space with an electromagnetic railgun, IEEE T Magn, 39, 1, 2003.

Techno-Economic Analysis of Zinc Borate ($2ZnO.3B_2O_3.3H_2O$) Production Using SuperPro Designer Program

Mehmet Gönen

Süleyman Demirel University, Department of Chemical Engineering, Batı Kampüs, Isparta-TURKEY

(e-mail: mehmetgonen@sdu.edu.tr)

ABSTRACT

A sustainable zinc borate production process was designed using a SuperPro Designer program with an annual production capacity of 10,154t with a 20-year life time. Purchase price of raw materials zinc oxide and boric acid were obtained from market as 2.5$/kg and 0.5$/kg, respectively. Selling price of main product, zinc borate, obtained from market was used as a 2.7$/kg. Equipment's prices, installation cost, and other operating costs were used as they are in the database of the program. The fixed and operating costs of designed zinc borate process are calculated as 21,005,000$ and 22,414,000$/yr. Unit production cost of zinc borate with 99.5% purity was calculated as 2.21$/kg. The payback time was determined as 4.42 years from the economic analysis of the process.

INTRODUCTION

Zinc borates are important borate salts that can be produced from the reaction of boron sources such as borax, boric acid and zinc compounds of oxide and other zinc salts [1]. Although there have been a dozens of zinc borates synthesized in the literature, $3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$, $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$, $3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}7H_2O$ are commercially produced products with oxide formulas[2]. There has been a debate in naming of zinc borate as a $3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$ or a $3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$ until the appearance of Schubert's article which has proven that zinc borate which releases its water at 290^oC has oxide chemical formula and closed formulas as following $3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$, $Zn[B_3O_4(OH)_3$, respectively] [3]. While $Zn[B_3O_4(OH)_3]$ has fully polymerized units, tetrameric structure was proposed for the $3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$. The desired zinc borate could be produced by arranging the ZnO/B_2O_3 molar ratio and reaction conditions namely temperature and reaction time [4]. On the other hand, those zinc borates are converted into each other during reaction regarding to temperature and reaction time. Scale-up synthesis of zinc borate from the reaction of zinc oxide and boric acid in aqueous phase was investigated at 85°C in a reactor having 85 L volume[5]. It was reported that the specific reaction rate decreased with increase in particle size of zinc oxide and the presence of baffles in the reactor. The kinetics of zinc borate formation reaction was determined as compatible with logistic model. Although Turkey has the largest boron reserves, the most of the boron products such as zinc borates and copper borates are not produced commercially. The properties of zinc borate with oxide formula of $3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$ is shown in Table 1.

Table 1. Properties of zinc borate with the trade name ($3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$)

Property	Value
CAS #	138265-88-0
Content, %	98.8
Appearance	White, odorless powder
Specific gravity	2.7
Solubility in water	<0.28% @ 25 ^oC
Molecular weight, g/mol	434.66
Water, %	≤1.2

Process modelling is usually utilized to increase the efficiency of the process, product purity and to determine the effective parameters in the process by using the data obtained from laboratory experiments [6]. SuperPro Designer program (Version 9.0) was used to evaluate the zinc borate ($3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$) production process in which zinc oxide and boric acid were used as raw material. A continuous process was selected for zinc borate production and its flowsheet having reactor and other unit operations (filtration and drying) was designed in this program. Reactions taking place in the reactor, parameters of separation units, raw material and product properties obtained from laboratory experiment and from the literature were used in the SuperPro Designer program.

The purpose of this study is to produce zinc borate, $3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$ using zinc oxide and boric acid, characterize the product and make techno-economic analysis of this process by using SuperPro Designer Program (Version 9.0).

METHODS

Zinc Borate ($3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$) Production:

The heterogeneous reaction between boric acid and zinc oxide is given in Eqn. 1, which was carried out at 90°C for 4 h and by using a B_2O_3/ZnO molar ratio of 2.0, 4.7 $mol.dm^{-3}$ boric acid concentration[7] with the mixing rate of 900 rpm in the stainless steel reactor. In these experiments, ZnO was added into boric acid solution at the reaction temperature of 90 °C. At the end of reaction, to remove the unreacted boric acid from the mixture, the prepared precipitates were washed using distilled water. Zn, $B(OH)_3$ contents and pH of the filtrate and wash water were determined using volumetric method. Wet cake obtained from filtration was dried in an oven at 105°C for overnight. Solid powder obtained was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray powder diffraction analyses.

$$2ZnO_{(s)} + 6B(OH)_{3(aq)} \rightarrow 3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O_{(s)} + 6H_2O_{(l)} \quad (1)$$

Process Description:

Zinc borate production process flowsheet was designed in SuperPro Designer program (Version 9.0) as shown in Fig. 1. The process consists of blending tank, reactor, filtration unit, washing unit and drying unit. In the blending tank, boric acid solution is prepared by mixing raw boric acid and recycle stream from the filtration unit. The concentration of boric acid was adjusted to the specific value to obtain the desired zinc borate, $3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$. Zinc oxide was added into the reactor in which reaction is carried out at 90 °C for four hours. The excess boric acid in the reaction is removed by filtration where hot fresh water is used. Filtrate from washing unit was directly recycled to the reactor. Finally, zinc borate cake from the belt filter is fed to the fluidized bed dryer where hot air at 110°C is used to remove the water from the zinc borate less than 0.5% by wt.

As the process was designed in a continuous mode, two reactors were operated in a staggered condition in order to provide the required reaction time which is four hours. Economic evaluation parameters were calculated for entire project using 2019 values. Construction of the plant starts at 2019 and continues for 20 months. Start-up period was selected as 4 months and project lifetime is determined as 20 years. Inflation rate of 4% was used in economic analyses and interest rate of 7% was used in the net present value (NPV) calculations.

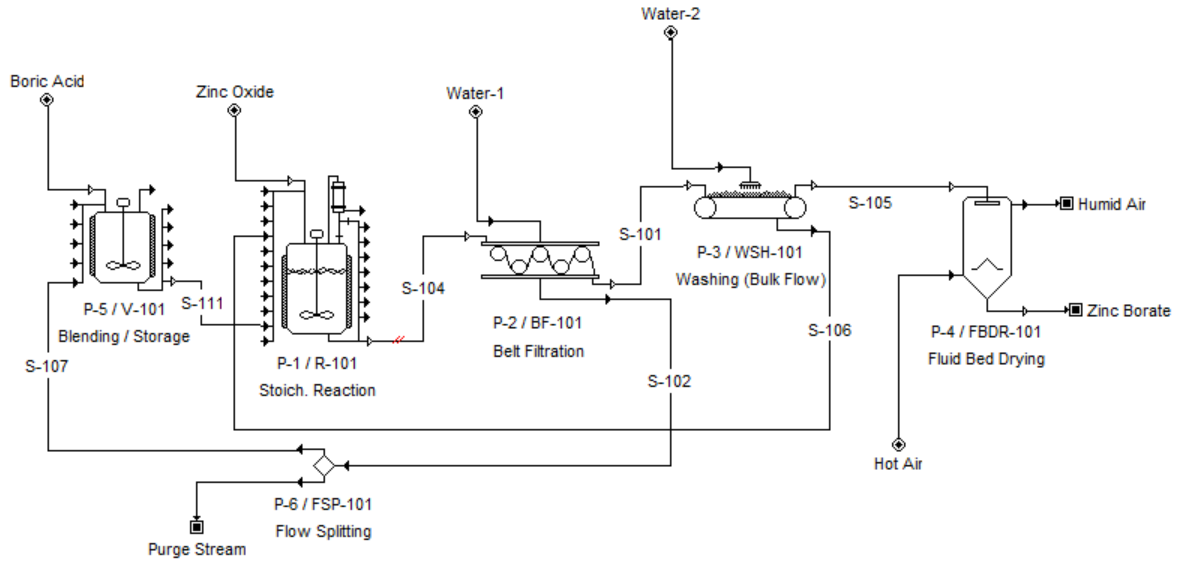


Fig. 1. Flowsheet of zinc borate production process.

The economic performance of the zinc borate production process was studied by estimating the capital cost, operating cost and revenue generation. The total capital cost was calculated by summing the fixed capital investment (FCI) cost and working capital cost as shown in Table 2. Direct cost (DC) consists of plant construction; including equipment's purchase cost, installation, piping, and other related costs.

Table2. Capital cost parameters

Items	**Estimation Assumption**
Direct Cost (DC)	
Equipment purchase cost (PC)	Listed equipment cost
Installation	Equipment specific
Process piping	0.31 x PC
Instrumentation	0.43 x PC
Electricals	0.1 x PC
Buildings	0.15 x PC
Yard improvement	0.12 x PC
Service facilities	0.55 x PC
Engineering and supervision	0.32 x PC
Construction expenses	0.34 x PC
Legal expenses	0.04 x PC
Contractor's fee	0.19 x PC
Contingency	0.37 x PC
Fixed Capital Investment	**FCI= DC + IC**
Working capital	0.15 x PC

Annual operating cost is calculated by summation of total variable production costs, fixed charges, plant overhead costs, general expenses and details of the factors are shown in Table 3. Logistic cost was excluded in the calculation of operating cost as it was assumed that plant is very close to the raw materials and market. The data were obtained from the built-in module in SuperPro designer and from the literature[8].

Table 3. Annual operating cost parameters

Items	Estimation Assumption
Total variable production costs	
Raw materials	From mass balance
Labour-dependent	Annual salary: US$ 20,000 Supervision factor: 0.15
Utility cost	Electricity: US$ 0.10 kWh^{-1} Steam: US$ 12 MT^{-1} Steam(High pressure): US$ 20 MT^{-1} Process water: US$ 0.12 m^{-3} Cooling water: US$ 0.05 m^{-3} Chilled water: US$ 0.4 m^{-3}
Waste water treatment	US$ 102.6 MT^{-1}
Solid waste disposal	US$ 12.8 MT^{-1}
Equipment maintenance and repair	7% of the FCI
Laboratory cost for QC and QA	15% of the total labour cost
Operating supplies	15% of the equipment maintenance and repair cost
Royalties	4% of the capital cost
Fixed Charges	
Depreciation (20 year straight line)	Depreciated 5% of the FCI
Insurance	1% of the FCI
Plant overhead costs	50% of labour, equipment maintenance and repair costs
General Expenses	
Administrative costs	15% of operating labour cost
Distribution and marketing costs	No less than 2% of the total operating cost

RESULTS AND DISCUSSION

Product Characterization:

In most of the studies, higher boric acid concentration was emphasized for the synthesis of zinc borate, $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$[7]. In this study, 4.7 $mol.dm^{-3}$ boric acid concentration and equivalent amount of zinc oxide according to the B_2O_3/ZnO molar ratio of 2.0 was examined for the zinc borate production for 4 h reaction time at 90 °C. FTIR spectrum and XRD pattern of zinc borate produced under those conditions are shown in Fig. 2. and Fig. 3, respectively. It can be inferred that zinc borate, $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$, does not contain water of crystallization in its structure since there is no peak at around 1650 cm^{-1} wavenumber in its infrared spectrum (Fig. 2).

The major peaks in Fig. 3 start at 2□ value of 18.0° and end at 36.6°. According to the XRD pattern of zinc borate registered by Sawada and co-workers (2004) and JCPDS 32-1464 file product obtained at 4.7 $mol.dm^{-3}$ boric acid concentration is zinc borate type of $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$[9].

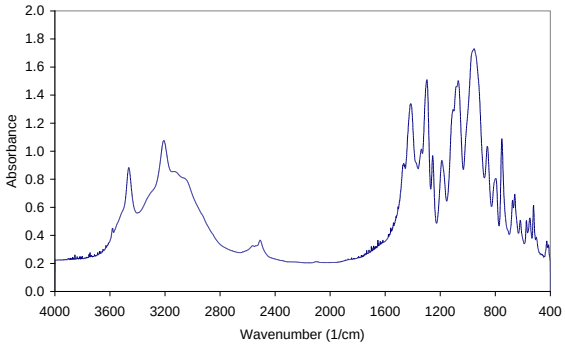


Fig 2. FTIR spectrum of zinc borate

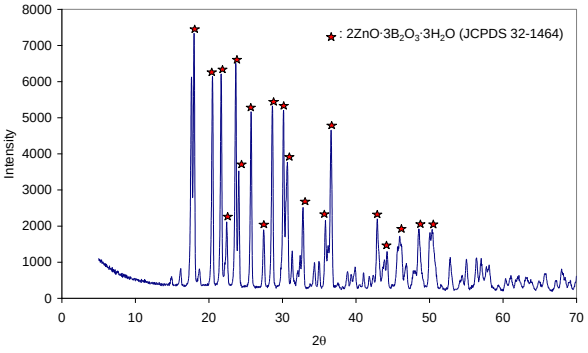


Fig 3. XRD pattern of zinc borate

Figure 4 shows SEM images of zinc borate particles which were captured at 2,500x and 10,000x magnification. Zinc borate crystals agglomerated in conventional drying due to the attractions between particles. Particle size varies between 2 and 4 microns.

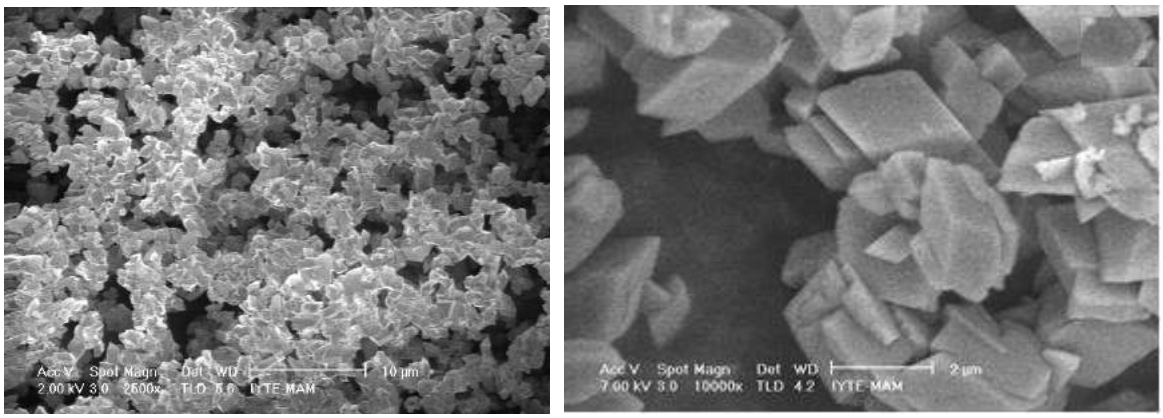


Fig. 4. SEM microphotographs of zinc borate that was produced at 90°C for 4 h.

FTIR spectrum and XRD pattern of the solid product confirmed that zinc borate was produced under those conditions according to the JCPDS 32-1464 file and in our previous study[7].

Techno-economic Analysis by SuperPro Designer Program:

Zinc borate production flowsheet was designed in SuperPro Designer program as shown in Fig.1. The operating mode was set to be 7,920 operating hours per year for production of zinc borate (10,154t/yr.). The data obtained from experimental study and from the literature were entered into the program. As the boric acid was used in excess to reach higher conversion values, the amount of boric acid separated from the product was recycled to the reactor. In order to prevent the accumulation of boric acid and to remove the water formed in the reaction and the one used in the filtration unit, some percent of recycle stream is purged. Mass and energy balance calculations were performed with the help of SuperPro Designer 9.0.

Table 4 represents the equipment purchase cost for zinc borate production process for 10,154 t/yr. capacity. The stirred reactor with 8,833L volume is the most expensive item among the other equipment as it is made of SS 304 material. Such two reactors are utilized in the process to make the rest of the process continuous. Belt filter, which is used to separate the formed zinc

borate out of the solution, has belt width of 2.13 m and two of them are utilized in the process. The total equipment cost is 3,065,000$. In all equipment, excluding the stirred reactor, carbon steel was selected as material.

Table 4. Fixed-capital investment (FCI) of the plant

Quantity/ Standby/ Staggered	Name	Description	Unit Cost ($)	Cost ($)
1 / 0 / 1	R-101	Stirred Reactor	817,000	1,634,000
		Vessel Volume = 8832.90 L		
2 / 0 / 0	BF-101	Belt Filter	323,000	646,000
		Belt Width = 2.13 m		
1 / 0 / 0	FBDR-101	Fluid Bed Dryer	59,000	59,000
		Dryer Volume = 2170.54 L		
1 / 0 / 0	V-101	Blending Tank	113,000	113,000
		Vessel Volume = 4200.79 L		
		Unlisted Equipment		613,000
			TOTAL	3,065,000

Table 5 summarizes the fixed capital estimates calculated by SuperPro Designer program. The total plant direct cost including equipment purchase cost, installation, piping, instrumentation etc. is about 10,010,000$. When the indirect cost of engineering and construction (6,004,000$) is added to the plant direct cost, the total plant cost reaches 16,016,000$. Summation of contractor's fee and contingency cost is 2,402,000$. Direct fixed capital cost for this zinc borate production process was calculated as 18,419,000$ and it was shown in Table 5. The associated percentage of the cost contribution of each item to the FCI is based on the database of SuperPro Designer program and the data from literature [8].

Table 5. Fixed Capital Estimate Summary (2019 prices)

3A. Total Plant Direct Cost (TPDC) (physical cost)	
1. Equipment Purchase Cost	3,065,000
2. Installation	1,183,000
3. Process Piping	1,073,000
4. Instrumentation	1,226,000
5. Insulation	92,000
6. Electrical	307,000
7. Buildings	1,379,000
8. Yard Improvement	460,000
9. Auxiliary Facilities	1,226,000
TPDC	10,010,000
3B. Total Plant Indirect Cost (TPIC)	
10. Engineering	2,503,000
11. Construction	3,504,000
TPIC	6,006,000
3C. Total Plant Cost (TPC = TPDC+TPIC)	
TPC	16,016,000
3D. Contractor's Fee & Contingency (CFC)	
12. Contractor's Fee	801,000
13. Contingency	1,602,000
CFC = 12+13	2,402,000
3E. Direct Fixed Capital Cost (DFC = TPC+CFC)	
DFC	18,419,000

Annual operating cost of zinc borate production that was calculated by using SuperPro Designer program is presented in Table 6. The plant producing 10,154t of zinc borate has the total annual operating cost of 22,414,000$. Raw materials, especially zinc oxide, have the largest contribution in the operating cost. Consumables, waste water treatment, transportation, advertising, running royalties, disposal of failed product were excluded in the calculation of annual operating cost as pointed out in Table 6. The percent contribution of raw materials to the annual operating cost is 62.81% which is the highest item among others.

Table 6. Annual Operating cost

Cost Item	$	%
Raw Materials	14,078,000	62.81
Labor-Dependent	4,164,000	18.58
Facility-Dependent	3,469,000	15.47
Laboratory/QC/QA	625,000	2.79
Consumables	0	0.00
Waste Treatment/Disposal	0	0.00
Utilities	80,000	0.36
Transportation	0	0.00
Miscellaneous	0	0.00
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
TOTAL	22,414,000	100.00

As shown in Table 7, annual revenue generated from zinc borate production was 27,415,712$. The only product in this process is zinc borate with 99.5% (wt) and its selling price is 2.7$/kg. The price of zinc borate varies between 2.0$ and 2.9$ per kg with respect to its purity range 98%-99.8%. The price of zinc borate is directly proportional to its purity and it is determined by the purity of the raw materials. On the other hand, the purity of zinc oxide is an important factor that determines the price of this raw material, as well. For instance, the price of zinc oxide having the purity of 99% and 99.5% by wt. are 2.2$/kg and 2.5$/kg, respectively. The selection of the zinc oxide having 99.5% purity will provide easiness in separation process. Thus zinc oxide with 99.5% purity was utilized in the reaction.

The net present value of the project considering 7% interest rate was calculated as 17,250,000$. The gross profit was calculated as 5,001,000$/yr. by subtracting the annual operating cost from annual revenue. 40% income tax rate was used in the calculation of net profit.

Table 7. Profitability Analysis (2019 prices)

A.	Direct Fixed Capital	18,419,000 $
B.	Working Capital	1,666,000 $
C.	Startup Cost	921,000 $
D.	Up-Front R&D	0 $
E.	Up-Front Royalties	0 $
F.	Total Investment (A+B+C+D+E)	21,005,000 $
G.	Investment Charged to This Project	21,005,000 $
H.	**Revenue/Savings Rates**	
	Zinc Borate (Main Revenue)	10,153,967 kg /yr
I.	**Revenue/Savings Price**	
	Zinc Borate (Main Revenue)	2.70 $/kg
J.	**Revenues/Savings**	
	Zinc Borate (Main Revenue)	27,415,712 $/yr
1	Total Revenues	27,415,712 $/yr
2	Total Savings	0 $/yr
K.	**Annual Operating Cost (AOC)**	
1	Actual AOC	22,414,000 $/yr
2	Net AOC (K1-J2)	22,414,000 $/yr
L.	**Unit Production Cost /Revenue**	
	Unit Production Cost	2.21 $/kg MP
	Net Unit Production Cost	2.21 $/kg MP
	Unit Production Revenue	2.70 $/kg MP
M.	Gross Profit (J-K)	5,001,000 $/yr
N.	Taxes (40%)	2,001,000 $/yr
O.	Net Profit (M-N + Depreciation)	4,751,000 $/yr
	Gross Margin	18.24 %
	Return On Investment	22.62 %
	Payback Time	4.42 years

CONCLUSIONS

Production process of zinc borate ($3ZnO{\cdot}2B_2O_3{\cdot}3H_2O$) was designed using SuperPro Designer program. Techno-economic analysis of zinc borate production process was performed for 10,154t annual zinc borate production. Purchase price of raw materials zinc oxide and boric acid were obtained from market as 2.5$/kg and 0.50$/kg, respectively. Selling price of zinc borate was used as 2.7$/kg in the process. The fixed and operating costs of designed zinc borate process are calculated as 21,005,000$ and 22,414,000$/yr. The payback time was determined as 4.42 years from the economic analysis of the process. This is a preliminary study for the zinc borate production. In future, the process will be re-analyzed in different scenarios considering waste water treatment, consumables, transportation, and different price of raw materials.

ACKNOWLEDGEMENTS

Author greatly acknowledges the financial supports of TUBİTAK for projects: 105M358 and 111M639.

REFERENCES

1. Cui, Y., et al., *Controllable synthesis of three kinds of zinc borates and flame retardant properties in polyurethane foam.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **414**: p. 274-280.
2. Roskill, I.S., *Boron: Global Industry Markets and Outlook*. Twelfth Edt. ed. 2010, London: Roskill Information Services Limited.
3. Schubert, D.M., et al., *Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, $Zn[B_3O_4(OH)_3]$*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(4): p. 866-871.
4. Eltepe, H.E., D. Balköse, and S. Ülkü, *Effect of Temperature and Time on Zinc Borate Species Formed from Zinc Oxide and Boric Acid in Aqueous Medium.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(8): p. 2367-2371.
5. Kılınç, M., et al., *Scale-up synthesis of zinc borate from the reaction of zinc oxide and boric acid in aqueous medium.* Journal of Crystal Growth, 2010. **312**(22): p. 3361-3366.
6. Kwan, T.H., Y. Hu, and C.S.K. Lin, *Techno-economic analysis of a food waste valorisation process for lactic acid, lactide and poly(lactic acid) production.* Journal of Cleaner Production, 2018. **181**: p. 72-87.
7. Gönen, M., D. Balköse, and S. Ülkü, *Supercritical ethanol drying of zinc borates of $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$ and $ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}2H_2O$.* The Journal of Supercritical Fluids, 2011. **59**(0): p. 43-52.
8. Peters, M., Timmerhaus, K., West, R., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers.* . 2003, Boston: McGraw-Hill.
9. H Sawada, H.I., A Tatebe, K Sakao *Zinc borate, and production method and use thereof*, in *US Patent 6,780,913 B2*. 2004.

Borate-Esters As Nutritional Supplementation

Dursun Ali Kose[1], Birgul Karan[2]

[1]Hitit University, Department of Chemistry, Çorum Turkey
[2]Hacettepe University Department of Chemistry Ankara Turkey
([1]dalikose@hitit.edu.tr; [2]bkaran@hacettepe.edu.tr)

ABSTRACT

Borate esters (complexes) have been known for more than a century, and they have found widespread use in various fields of science and technology. As natural plant forms of boron or similar synthetic forms are not yet available, information about the structural features and stabilities of borate complexes may have important analytical, synthetic and biological implications. In most of the commercial dietary boron supplements now available, boron is chelated with amino acids or with polyhydroxy acids (i.e., glycine, aspartic acid or citric acid) in combination with vitamins. However, little is known about the molecular structure of these boron chelates. This study involves research on the interactions of hydroxy-functionalized bio-relevant organic molecules with boric acid and characterization of the adducts. The synthesis of water-soluble boron compounds from boric acid and hydroxy-functionalized cyclic biomolecules (ascorbic acid, salicylic acid, and glucuronic acid), acyclic biomolecules (citric acid and malic acid) and some vitamins (thiamine and Pyridoxine) available for nutritional/biological applications are reported.

INTRODUCTION

Whether or not boron is an essential trace nutrient for humans remains a matter of debate. It has long been recognized that it is necessary for plants, and there is growing consensus among scientists that it is of considerable nutritional significance for animals, including humans. There are no official recommendations or dietary reference values for boron. Since there is no evidence of boron deficiency in humans who consume a regular diet, an intake of about 1 mg/day, would appear to meet the needs of healthy individuals [1]. The minimum lethal dose for humans is not known, though consumption of 18 g has caused the death of a male adult [2].

Boron does not appear to be widely consumed in supplemental form. In most of the commercial dietary boron supplements now available, boron is chelated with amino acids or with polyhydroxy acids (i.e., glycine, aspartic acid or citric acid). No information about the exact structures of these chelates is available since they are generally given in patent formulations. These complexes are unstable and once ingested, are rapidly converted in the body to boric acid. Natural plant forms of boron or similar synthetic forms are not yet available, and whether they will have more significant health benefits than the currently marketed forms remain to be seen.

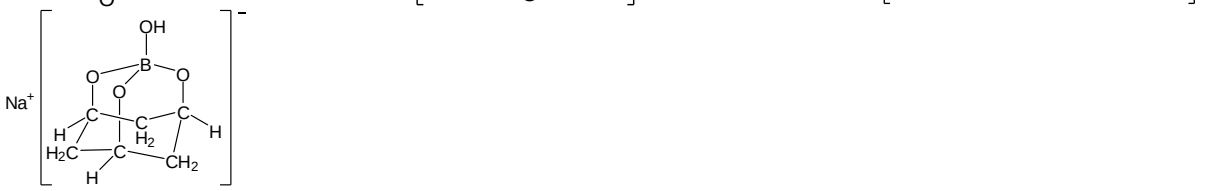
Boron is often sold in supplements that combine a variety of nutrients. For example, in products for bone and joint health it often combines with such nutrients as vitamin D, calcium, magnesium, soy isoflavones, chondroitin sulfate, glucosamine, curcumin, boswellia, gelatin, ipriflavone, and others. There's no evidence yet available that the therapeutic effects of boron are increased by such combinations. These known forms of boron supplementation have been questioned for the following reasons:

- First, they either contain or are readily hydrolyzed in the gut to boric acid. Boric acid is reactive and tends to accumulate in tissues other than bone or joint.
- Second, the amount of boron made available by known supplementation is exceptionally high compared with standard blood values. A typical boron supplement, for example, may make almost 3 mg of elemental boron available to the tissues within a half hour after ingestion, which is about 14 times the average total blood boron of 213 pg [3].

- Third, there is a mechanism which limits boron absorption from foods when boron intake is high. However, that mechanism likely does not act to prevent the immediate availability of boron from currently known supplements.
- However, it has been estimated that less than a quarter of the population takes vitamin/mineral supplements daily, which means that the known forms of supplementation are unlikely to reach a high percentage of the community. Thus, there is a continuing need to provide boron in a supplementation form in which the elemental boron is tightly bound to a ligand.

FutureCeuticals has developed a superior form of boron-fructose ester compound that has been used as a nutritional supplement to promote healthy bones and joints, and more recently is thought to aid in Vitamin D metabolism, prostate health and in the regulation of steroid hormone levels [4-6].

At intracellular pH, nearly all boron exists as boric acid which behaves like a Lewis acid and forms molecular addition compounds through electron donor-acceptor interactions. It has been known for a long time that boric acid forms meta-stable complexes with biomolecules like amino- and hydroxy acids and more stable compounds with a cis-diol group containing carbohydrates, nucleotides, and vitamins [7]. Such complexes increase the acidity of boric acid. Complexation of boric acid proceeds mainly through esterification with the hydroxyl groups found in many of these compounds. Several types of boron esters are shown in Scheme 1.



Structure 1. Structure 2. Structure 3. Structure 4.

Scheme 1. Types of boric acid esters.

- Boric acid reacts with suitable dihydroxy compounds to form corresponding boric acid monoesters (partial esterification, Structure 1) that retain the trigonal-planar configuration but with no charge.
- A boric acid monoester can form a complex with a ligand containing a suitable hydroxyl to create a borate monoester (partial esterification; monocyclic, Structure 2) but with a tetrahedral configuration and a negative charge. A compound of similar shape and charge is also formed when borate complexes with a suitable dihydroxy compound.
- The two types of boromonoesters can react with another suitable dihydroxy compound to give a corresponding spiro-cyclic borodiester (complete esterification) that is a chelate complex with a tetrahedral configuration and negative charge (Structure 3) [8].
- A partially esterified tridentate cleisto complex (Structure 4) may be formed when a ligand contains three suitably cis-oriented hydroxyl groups [9].

Only the ligands that can provide O-B-O angles in the limits of tolerable strain on the bond can react with boric acid or borate. Typically, ligands that contain adjacent cis-hydroxyl groups are most likely to form a boroester, and the reactivity of boric acid with the ligand generally increases in proportion to the number of these cisoid groups. The relevant cis-diol conformations for boron complexation are present in several biologically important sugars, their derivatives (sugar alcohols, -ionic- and -uronic acids) and some polymers.

Discovery of functional biological boromonoesters (like Structure 1) is especially challenging because the esterification reaction that produces this type of ester is easily reversible. However, the diesters (Structure 3), where the bound boron forms four coordinate covalent bonds with the ligand, are expected to be thermodynamically stable and almost indissociable in water [10]. The problem with labile boron complexes is that the availability of boron depends upon the pH of the biological environment. Weak complexes of boron tend to be more toxic. Free boric acid is a rather strong electrophile and therefore binds in a non-selective way too many biomolecules that can bind boron. Thus, a boron complex with a low association constant is less biologically beneficial. Complexes of boron with amino acids are also weak [11].

It has been shown long ago that the boric acid esters form tetrahedral boron complexes in the presence of α-hydroxy acids [12]. Boron having the group valency of three has one orbital free which will help it in complex formation to a considerable extent. In all the complexes it is Quadri covalent. In aqueous solution, the stability of boron complexes is weak and according to literature practically non-existent. This is due to the preferential behavior of the boron ion to attach itself more strongly to a hydroxyl group in aqueous solution, rather than any other donor group. The hydroxy groups in the ortho-position help complex formation with boron.

The high reactivity of boric acid esters allows their use as reagents for new methods in organic synthesis and the protection of functional groups. They are widely used i. as catalysts for many chemical reactions such as the selective oxidation of aliphatic hydrocarbons to alcohols and of aromatic hydrocarbons to phenols, ii. The epoxidation and iii. Polymerization of olefins and the isomerization of unsaturated alcohols. They are used as additives for improving the heat resistance of textile fibers, woven fabrics, etc. The boric acid esters of polyoxo compounds are efficient fungicides and antiseptics [13].

METHODS

Synthesis of Boric Acid Complexes

Boric Acid Complexes with Hydroxy Functionalized Acids: Monoesters were prepared by adding solid H_3BO_3 into the solutions containing the metal salt of the respective acid in 1:1 molar ratio. Because borate formation is reversible, solid H_3BO_3 was added to avoid confusion between the interacting trigonal and tetrahedral boron species. The resulting mixture was stirred for 1h. The solution was then concentrated in vacuum, and cold acetone was added into the concentrated solution. The precipitates/crystals were vacuum filtered and kept in a desiccator over solid $CaCl_2$ (Yield: ca. 60-70% based on boron).

The diesters were prepared by adding an equimolar amount of solid acid to the solution containing the boromonoester of the corresponding acid. The subsequent steps were performed as described for the monoesters (Yield: ca. 60-70% based on boron).

Boric Acid Complexes with Vitamins B6 (Pyridoxine): Solid H_3BO_3 was added in 1:1 molar ratio into the vitamin solution. The resulting mixture was stirred for 1h. The solution was then concentrated in vacuum, and cold acetone was added into the concentrated solution. The precipitates/crystals were vacuum filtered and kept in a desiccator over solid $CaCl_2$ (Yield: ca. 60-70% based on boron).

RESULTS AND DISCUSSION

Ascorbato borate esters: The *mono*- and *di*-esters of ascorbic acid with boron were synthesized. The anionic charge of the structures was equilibrated with Li^+, Na^+, and Ca^{2+}. The results of the elemental analysis of the products obtained are given in Table 1 below. IR spectroscopy, ^{13}C and ^{11}B-NMR spectroscopy, thermal analysis curves were used for the characterization of the structures. Also, UV-vis spectroscopy studies were performed for their hydrolytic stability. ^{10}B MAS NMR showing the esterification of ascorbic acid to tetrahedral boron is given in Figure 1 [14].

Table 1. Chemical compositions* and melting points of Vitamin C-borate complexes.

Compound	M.p.(ºC)	C(%)	H(%)	H_2O(%)
$Na[B(A)(OH)_2]\cdot H_2O$	88	27.78(27.69)	3.85(3.86)	6.9(6.9)
$Li[B(A)(OH)_2]\cdot 1/2H_2O$	105	31.20(30.76)	3.80(3.42)	3.9(3.8)
$Na[B(i\text{-}A)(OH)_2]\cdot 2.5H_2O$	98	33.12(32.83)	5.98(5.77)	13.6(13.7)
$Ca[B(A)(OH)_2]_2\cdot 3H_2O$ (**1**)	93	27.07(27.06)	3.99(3.76)	9.90(10.2)
$Ca[B(A)_2]_2\cdot 10H_2O$ (**2**)	85	30.67(30.70)	4.38(4.69)	18.7(19.2)

*Calculated in parentheses ($A=C_6H_6O_6$).

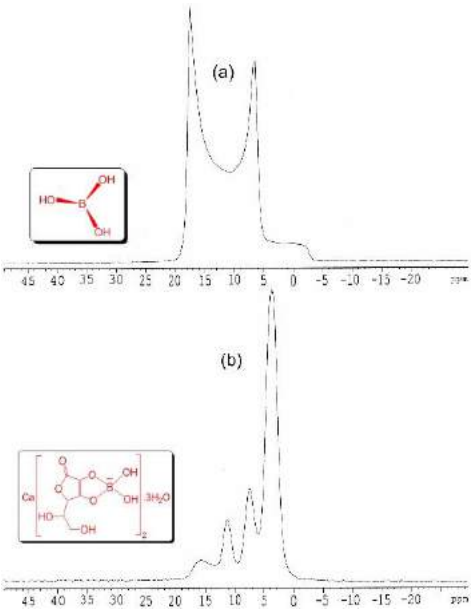
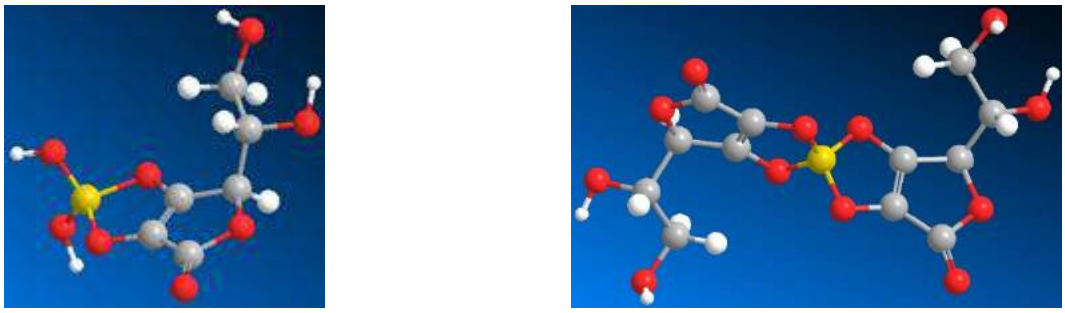


Figure 1. ^{11}B MAS NMR spectra of a) $B(OH)_3$ and b) $Ca[B(A)(OH)_2]_2.3H_2O$.

The observed multinuclear NMR data on boric acid-vitamin C complexes strongly correlate with the calculated structures shown in Figure 2 and verify that Vitamin C forms complexes with boric acid through its cis-enediol groups by forming a 5-membered chelate ring. The empirical relations derived from NMR data may be used as diagnostic for the 1.1 and 1:2 ascorbate-borate complexes.



(a) (b)

Figure 2. Proposed structures for (a) $[B(A)(OH)_2]^-$ and (b) $[B(A)_2]^-$ moieties (Calculated at the DFT 6-311G level. All parameters were optimized to obtain the minimum energy structure and bond lengths).

Bis-chelate Vitamin C-borate complexes have higher thermal and hydrolytic stabilities than their mono-chelate analogs. This remarkable hydrolytic stability may allow them to function in metabolic processes.

Salicylato borate esters: The *mono*- and *di*-esters of salicylic acid with boron were synthesized. The anionic charge of the structures was equilibrated with Li^+, Na^+, $Mg^{2+,}$ and Ca^{2+}. The chemical compositions of the products obtained are given in Table 1 below. IR spectroscopy, ^{13}C liquid, and MAS NMR spectroscopy, thermal analysis curves were used for the characterization of the structures [15].

Table 2. Chemical compositions* and melting points of salicylic acid-borate complexes.

Compound	M.p.(ºC)	C(%)	H(%)	H_2O(%)
$Li[B(Sal)(OH)_2]$	162	43.98(44.68)	3.77(3.19)	_
$Na[B(Sal)(OH)_2]\cdot H_2O$	140	38.44(37.83)	3.75(3.60)	8.3(8.1)
$Mg[B(Sal)(OH)_2]_2\cdot H_2O$	90	39.82(39.32)	3.79(3.95)	4.4(4.5)
$Na[B(Sal)_2]\cdot 2H_2O$	165	49.88(49.12)	3.05(3.51)	10.8(10.5)
$Mg[B(Sal)_2]_2\cdot 10H_2O$	110	43.84(44.66)	3.99(4.52)	22.3(21.6)

*Calculated in parentheses. (Sal=$C_7H_4O_3$)

Single crystal forms of Li^+ and Mg^{2+} salicylato borate structures were obtained, and all structural properties of these molecules were investigated. Figure 2 shows the lithium and magnesium salicylates borate structures.

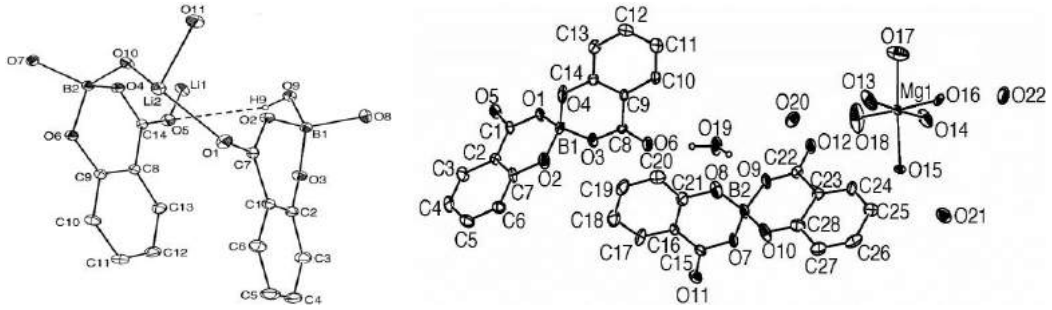


Figure 2. ORTEP diagrams of $Li[B(Sal)(OH)_2]$ and $Mg[B(Sal)_2]_2\cdot 10H_2O$ structures

The experimental results have confirmed that salicylic acid forms 1:1 and 1:2 borate complexes via coordination from adjacent carboxylate and phenolic oxygens forming six-membered chelates.

Glucuronato, citrato and malato borate esters: Mono and di-ester structures of glucuronic acid, citric acid and malic acid ligands were synthesized. The recommended formulations and chemical compositions of the molecules are given in Table 3. Structural properties of molecules were investigated with IR spectroscopy, ^{13}C liquid, and MAS NMR spectroscopy, thermal analysis curves. The anionic charge of the structures was equilibrated with Li^+, Na^+, $Mg^{2+,}$ and Ca^{2+}. The chemical compositions of the products obtained are given in Table 3 [16-18].

Table 3. Chemical compositions* and a melting point of the glucuronic acid-borate complex.

Compound	M.p.(°C)	C(%)	H(%)	H_2O(%)
$Na[B(Glu)(OH)_2].2H_2O$	125	25.10(24.74)	3.61(4.72)	12.20(12.75)
$Li[B(Cit)(OH)_2].H_2O$	95	32.14(31.89)	3.54(4.13)	7.50(8.00)
$Na[B(Cit)(OH)_2]\cdot 2H_2O$	105	26.10(26.30)	4.71(4.40)	13.16(13.43)
$Mg[B(Cit)(OH)_2]_2\cdot 2H_2O$	115	27.49(27.63)	4.42(4.60)	7.80(7.00)
$Ca[B(Cit)(OH)_2]_2\cdot H_2O$	115	27.20(27.27)	2.93(3.40)	3.56(3.41)
$Li[B(Mal)(OH)_2]$	111	26.67(26.09)	3.03(2.72)	-
$Na[B(Mal)(OH)_2]\cdot 3/2H_2O$	125	21.80(21.15)	3.30(3.96)	11.98(11.89)
$Mg[B(Mal)(OH)_2]_2\cdot 3H_2O$	135	23.03(22.21)	4.56(4.16)	12.50(13.60)

*Calculated in parentheses (Glu=$C_6H_3O_7$), (Cit=$C_6H_6O_7$), (Mal=$C_4H_3O_5$)

NMR spectral results suggested that in the 1:1 borate complex, coordination occurs through the carboxylate oxygen and the adjacent -OH group of the glucuronate ligand. FTIR spectral

analysis results showed that citric acid and malic acid form complexes with boric acid through their carboxylate and hydroxo groups.

Boric acid complexes with vitamin B6 (pyridoxine): *Mono*- and *di*-ester borate complexes of vitamin B6 (pyridoxine) were synthesized. In Table 4, the molecular characterizations of the di-ester structured molecule were obtained from the molecules whose chemical compositions were given, and their structural characterizations were examined. The molecular structure of the *di*-ester complex is shown in Figure 4 [19].

Table 4. Chemical compositions* and melting points of Boric acid complexes with pyridoxine.

Compound	M.p.(ºC)	C(%)	H(%)	N(%)	H_2O(%)
$Na[B(HPdn)(OH)_2]$	88	40.29(39.35)	5.60(4.92)	6.04(5.73)	6.39(7.37)
$Na[B(HPdn)_2]$	93	51.68(52.17)	5.41(4.90)	7.42(7.61)	_

*Calculated in parentheses (Hpdn=$C_8H_9NO_3$)

Crystallographic analyses verified that Pyridoxine complexes with boric acid by esterification through its phenolic and alcoholic –OH groups forming a six-membered chelate ring.

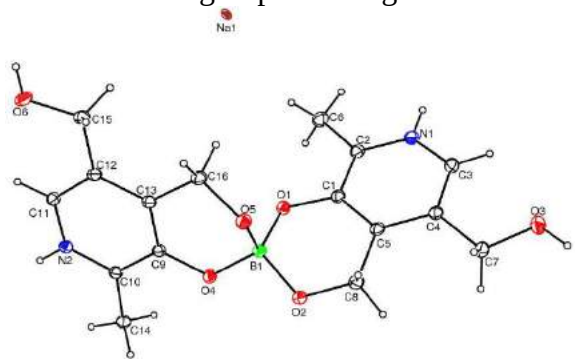


Figure 4. ORTEP Diagram of $Na[B(HPdn)_2]$.

CONCLUSIONS

In this work, water-soluble, bio-available boron adducts have been prepared from boric acid and hydroxy-functionalized biomolecules for potential nutritional and/or pharmaceutical applications. Boric acid complexes with ascorbic acid, salicylic acid, glucuronic acid, citric acid, malic acid, thiamine and Pyridoxine were isolated by flash precipitation from aqueous solutions. Complexation reaction was simply based on the addition of the anionic ligand to the Lewis acid boron center followed by water elimination between the hydroxy groups of the organic ligand and boric acid through esterification.

The complexes were prepared in the form of mono-chelate (1:1 complex), bis-chelate (1:2) complex or mixed ligand borate esters. All compounds are readily soluble in water but slowly undergo hydrolytic dissociation to boric acid and ligand in aqueous solutions as indicated by solution NMR studies. This slow hydrolysis behavior may allow them to be used in nutritional and pharmaceutical applications before being completely hydrolyzed and excreted from the body. Bis-chelate (1:2) complexes were found to be more stable against hydrolysis than the mono-chelate (1:1) complexes.

With salicylic acid, two complexes with boron, a mono-chelate with Li and a bis-chelate with Mg, were isolated in crystal form. The results have confirmed that salicylic acid forms 1:1 and 1:2 borate complexes with boron via coordination from adjacent carboxylate and phenolic oxygens forming six-membered chelates. The structure of $Mg[B(Sal)_2]_2.10H_2O$ was found to be similar to that reported for triiodothyronine bis(salicylato)borate salt [21]. However, Li[B(Sal)(OH)2] was found to be different as the two salicylatoborate moieties are bridged via Li and oxygen atoms and thus may be introduced as a new type of borate structure to the literature. Considering the role of boron in cognitive functions and in Mg metabolism, these complexes may find applications related to brain functions and menopausal symptoms, respectively.

The interaction of boric acid with glucuronic acid has been investigated for the first time. The human body uses glucuronic acid in a process called "glucuronidation" to make a large variety of substances more water-soluble. Binding boron to glucuronic acid may thus open new ways for the design of new drugs for easier delivery in BNCT. Glucuronatoborate complex 1:1 was isolated, and ^{13}C MAS NMR spectral results suggested that coordination occurs through the carboxylate oxygen and the adjacent -OH group of the glucuronate ligand.

Both citric acid and malic acid have been used to add an acidic or sour taste to foods and soft drinks. Salts of these acids with various metals have been used in daily boron supplements to deliver those minerals in a biologically available form, but with almost no knowledge about their exact structures. FTIR spectral analysis results showed that citric acid and malic acid form complexes with boric acid through their carboxylate and hydroxo groups. Thermal analyses of the borate complexes of these acids provided data about their thermal stabilities.

Complexes 1:1 and 1:2 of boric acid were isolated with Pyridoxine (Vitamin B6). Na bis(Pyridoxine)borate complex was obtained in crystalline form, and its structure was compared with the reported structure by de Sousa et al [22]. Although the B-O distances and O-B-O angles are close to the literature values and binding to boron is through phenolic and adjacent alcoholic groups, the complex prepared in this work is different as it contains two equivalent Pyridoxine ligands and the charge on boron is balanced by the

REFERENCES

1. Murray F.J., A human health risk of boron (boric acid and borax) in drinking water, Regul Toxicol Pharmacol, 22, 221–230, 1995.
2. Schauss A., Minerals and human health: The rationale for optimal and balanced trace element levels, Life Sciences Press, New York, USA, pp.18–19, 1995.
3. Hunt C.D. and Stoecker B.J., Workshop Discussion Group Co-Chairpersons, Deliberations and evaluations of the approaches, endpoints and paradigms for boron, chromium and fluoride dietary recommendations, J Nutr, 126(9), 2441-2451, 1996.
4. Schaafsma A, de Vries P.J, Saris W.H., Delay of natural bone loss by higher intakes of specific minerals and vitamins, Crit Rev Food Sci Nutr, 41(4), 225-249, 2001.
5. Miggiano G.A. and Gagliardi L., Diet, nutrition and bone health, Clin Ter. 156(1-2), 47-56, 2005.
6. Kelly G.S., Boron: A review of ıts nutritional ınteractions and therapeutic uses, Altern Med Rev, 2(1), 48-56, 1997.
7. Zittle C., Reaction of borate with substances of biological interest, Adv Enzymology, 12, 493-527, 1951.
8. Van Duin M., Peters J.A., Kieboom APG, Van Bekkum H., Studies on borate esters I. The ph dependence of the stability of esters of boric acid and borate in aqueous medium as studied by ^{11}B NMR, Tetrahedron, 40, 2901-2911, 1984.
9. Bell C.F., Beauchamp R.D., Short E.L., A study of the complexes of borate ıons and some cyclitols using ^{11}b-n.m.r. spectroscopy, Carbohydr Res, 147, 191-203, 1986.
10. Hunt C.D., Dietary boron: An overview of the evidence for ıts role in ımmune function, J Trace Elem Exp Med, 16, 291-306, 2003.
11. Periasamy M., Kumar S.N., Sivakumar S., Rao V.D., Ramanathan C.R. and Venkatraman L., New methods of resolution and purification of racemic and diastereomeric amino alcohol derivatives using boric acid and chiral 1,1¢-bi-2-naphthol, J Org Chem, 66, 3828-3833, 2001.
12. Boesekem J., The use of boric acid for the determination of the configuration of carbohydrates, Adv Carbohydr Chem, 4, 189-210, 1949.

13. Molchanov V.V., Goidin V.V., Golovin A.V., Zolotovskaya Yu.B., Bogdanov S.V. and Volodin A.M., Application of mechanochemical catalysis to the synthesis of boric acid esters, Kinet Catal, 43(4), 536-541, 2002.
14. Köse D.A. and Karan-Zümreoğlu B., Complexation of boric acid with vitamin C, New J Chem, 33, 1874-1881, 2009.
15. Köse D.A. and Karan-Zümreoğlu B., Hökelek T., A comparative examination of mono- and bis-chelate salicylatoborate complexes and the crystal structure of layered magnesium bis-salicylatoborate, Inorg Chim Acta 375, 236-241, 2011.
16. Köse D.A. and Karan-Zümreoğlu B., Hökelek T., Sahin E., Boric acid complexes with organic biomolecules: Mono-chelate complexes with salicylic and glucuronic acids, Inorg Chim Acta, 363, 4031-4037, 2010.
17. Köse D.A. and Karan-Zümreoğlu B., Mixed ligand complexes of boric acid with organic biomolecules, Chem Papers, 66(1), 54-60, 2012.
18. Karan-Zümreoğlu B., and Köse D.A., Boric acid: a simple molecule of physiologic, therapeutic and prebiotic significance, Pure and App Chem., 87(2), 155-162, 2015.
19. Köse D.A. and Karan-Zümreoğlu B., Sahin O., Büyükgüngör O., Boric acid complexes with thiamine (Vitamin B1) and pyridoxine (Vitamin B6), Inorg Chim Acta, 413, 77-83, 2014.
20. Amaral A.F., Marques M.M., da Silva J.A.L., da Silva J.J.R.F., Interactions of d-ribose with polyatomic anions, and alkaline and alkaline earth cations: possible clues to environmental synthesis conditions in the pre-RNA world, New J Chem, 32, 2043-2049, 2008.
21. Cody V., Structure of 3,5,3'-triiodothyronamine bis(salicylato)borate (1:1) salt, T_3AM.BSA, $C_{14}H_{13}I_3NO_2^+$.$C_{14}H_8BO_6^-$, Acta Cryst, C40, 1214-1217, 1984.
22. de Sousa A.T., Bessler K.E., Lemos S.S., Gomes F.B., Casagrande G.A. and Lang E.S., Preparation and characterization of boron chelates with pyridoxine. The crystal and molecular structures of $[B(H_2pdn)(Hpdn)]\cdot H_2O$ and $[Ph_2B(H_2pdn)]$ (H_3pdn=Pyridoxine), Z Anorg Allg Chem, 633, 771-775, 2007.

Jeoloji, Madencilik, Cevher Hazırlama

Geology, Mining, Mineral Processing

Türkiye Borat Yataklarının Jeolojisi, Mineralojisi ve Kökeni*

Abidin Temel

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 06800, Beytepe, Ankara (atemel@hacettepe.edu.tr)

ÖZET

Kuzey-batı Anadolu'da yeralan ve borat içeren Bigadiç, Emet, Kırka, Kestelek ve Sultançayır gölsel basenleri Miyosen'de oluşmuştur. Bu basenlerdeki volkano-sedimanter istif çamurtaşı, karbonat ve detritik kayaçlar ile kalınlıkları yaklaşık 135-200 metre kalınlıklara ulaşan tüflerden oluşmaktadır. Borat yatakları ile birlikte kil, karbonat ve evaporitler gibi diyajenetik mineraller içeren Uzuntepe ve İskele üyeleri (Bigadiç), Emet (Emet) ve Sarıkaya (Kırka) formasyonları zeolite yataklarının üzerinde yer almaktadır. Borat yataklarındaki en yaygın diyajenetik mineraller, karbonat (kalsit, dolomit, aragonite, manyezit, stronsiyanit), Li-ca zengin trioktaedrik simektitiler (stevensit, saponit, hektorit) ve diğer silikatlar (opal-A, opal-CT, kuvars, K-Feldispat) ve sülfatlar (anhidrit, jips, globerit, sölestin). Bu borat yataklarında, kolemanit, üleksit, inyoit, meyerhofferit, pandermit, probertit, tunellit, havlit, hidroborasit (Bigadiç); kolemanit, hidroborasit, meyerhofferit, tunellit, probertit, üleksit, P-viçit (Emet); boraks, inyoit, meyerhofferit, pandermit, tinkalkonit, inderborit, kurnakovit, kolemanit, üleksit, kernit, probertit, tunellit (Kırka); kolemanit, üleksit, probertit, hidroborasit (Kestelek); kolemanit, pandermit, havlit (Sultançayır) mineralleri saptanmıştır. Borat yataklarının kökeni, Batı Anadolu'daki volkanik aktivite ile ilişkilidir.

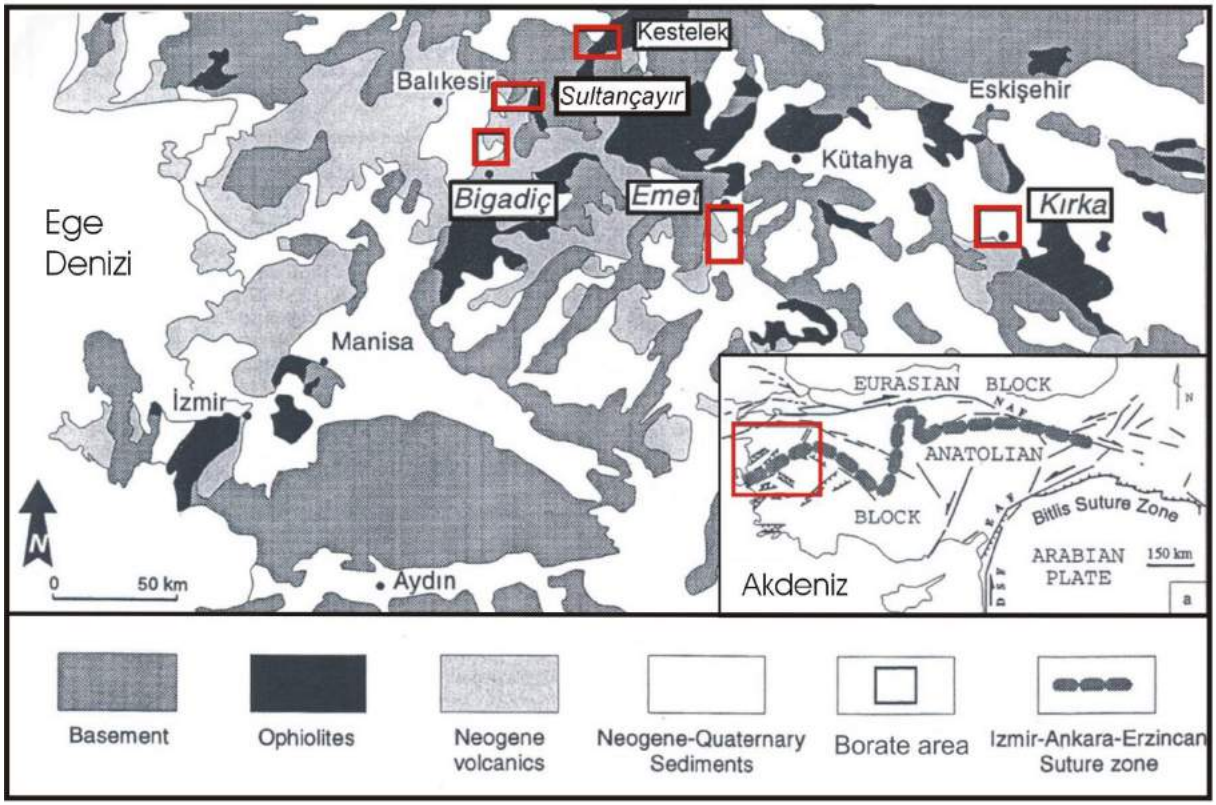
ABSTRACT

Borate-bearing the Bigadiç, Emet, Kırka ve Kestelek lacustrine basins of north-western Anatolia were developed during the Miocene. The volcanic–sedimentary successions of these basins are made up of mudstone, carbonate and detrital rocks, and also of tuffs about 135 to 200m thick. The Uzuntepe and İskele Members (Bigadiç), Emet (Emet) and Sarıkaya (Kirka) formations constituting the borate deposits associated with some diagenetic minerals such as clay, carbonate and evaporites are situated above zeolite deposits. The most abundant diagenetic minerals are carbonate (calcite, dolomite, aragonite, magnesite, strontianite), Li-rich trioctahedral smectite (stevensite, saponite, hectorite) and other silicates (opal-A, opal-CT, quartz, K-feldspar), and sulphates (anhydrite, gypsum, glauberite, celectite) in the borate deposits. In these borate basins, colemanite, ulexite, inyoite, meyerhofferite, pandermite, probertite, tunellite, howlite, hydroboracite (Bigadiç); colemanite, hydroboracite, meyerhofferite, tunellite, probertite, ulexite, P-veatchite (Emet); borax, inyoite, meyerhofferite, pandermite, tinkalkonite, inderborite, kurnakovite, colemanite, ulexite kernite, probertite, tunellite (Kırka); colemanite, ulexite, probertite, hydroboracite, (Kestelek); colemanite, pandermite, howlite (Sultançayır) minerals have been determined. Origin of the borate deposits is related to volcanic activity in the Western Anatolia.

*****Bu davetli konuşmanın içeriği, tarafım ve danışmanlığını yürütmüş olduğum yüksek lisans tezleri ile literatürde yeralan çalışmalardan derlenmiştir.

GİRİŞ

Bor elementi, yerkabuğunda düşük miktarda (10 ppm'den az) bulunmakla birlikte, bazı oluşumlarda bor yüzdesinin artması, ekonomik borat yataklarının oluşumuna yol açmıştır. Ülkemiz dünya bor rezervlerinin yaklaşık %73'üne sahip olup, söz konusu bu bor yatakları, Eskişehir – Kırka, Kütahya- Emet, Balıkesir-Bigadiç, Balıkesir-Sultançayır ve Bursa-Kestelek'te yeralan Neojen yaşlı volkano-sedimanter birimlerin içerisinde bulunmaktadır. Bu yataklarda rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri boraks ve Kolemanit'tir. Türkiye'de boraks yatakları Eskişehir – Kırka'da, kolemanit yatakları ise Kütahya – Emet, Balıkesir – Bigadiç ve Bursa – Kestelek'te bulunmaktadır (Şekil 1). Türkiye borat yataklarının jeolojisi, mineralojisi, jeokimyası ve kökenine yönelik bugüne kadar birçok çalışma yapılmıştır (Özpeker, 1969, Baysal 1973; Baysal ve Ataman, 1975; İnan, 1975, 1977; Helvacı and Firman 1977; Özpeker ve İnan, 1978; Sunder 1980; Gök vd. 1980; Gündoğdu 1982, 1984; Temel 1987; Temel ve Gündoğdu, 1988; Yalçın 1984, 1988, 1989/1990; Yalçın ve diğ., 1985; Yalçın ve Gündoğdu, 1987; Koçak, 1989; Yalçın ve Baysal, 1991; Helvacı, 1992, Palmer and Helvacı 1995; Gündoğdu ve diğ., 1996; Helvacı ve Orti, 1998; Orti ve diğ., 1998; Helvacı ve Alanson, 2000; Şahin, 2009; Hatipoğlu, 2010; Helvacı, 2015;).



Şekil 1. Türkiye borat yataklarının jeolojik konumu (Jeolojik harita Gündoğdu ve diğ., 1996'dan alınmıştır).

YÖNTEMLER

Bu çalışmada kullanılan veriler, arazi ve laboratuvar çalışmalarından elde edilmiştir. Arazi çalışmaları sırasında, mevcut jeolojik haritalar baz alınarak ve revize edilerek noktasal ve ölçülü kesitler boyunca örnekler alınmış, ayrıca, sondaj karotlarının olduğu bölgelerde ise karotların determinasyonu ve karot örneklerinin alımı gerçekleştirlmiştir. Laboratuvar çalışmaları sırasında mineralojik (optik mikroskop ve XRD-tüm kayaç ve kil bileşeni) ve jeokimyasal analiz (majör ve iz element) verileri kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde Bigadiç, Emet, Kırka, Kestelek ve Sultançayır borat havzalarına ait jeolojik ve mineralojik veriler irdelenmiştir.

Bigadiç Borat Yatağı

Bigadiç yöresinde Mesozoyik yaşlı ofiyolitik kayaçlar ile Neojen yaşlı volkanik ve gölsel sedimanter kayaçlar gözlenmektedir. Bu kayaçlar Gündoğdu (1984) tarafından Temel kayaçları, Taban Volkanitleri ve Bigadiç formasyonu olarak 3 birime ayrılmış, bir volkanosedimanter dizilimi oluşturan Bigadiç formasyonu da kendi içerisinde Avşarbaşı, Değirmenli tüf, Uzun Tepe, Emirler tüf ve İskele üyeleri olmak üzere beş üyeye ayrılmıştır. Bunlardan, Uzun Tepe ve İskele üyeleri borat oluşumları içermektedir. Alt-orta kesimlerinde borat oluşumları içeren Uzun Tepe üyesi, kireçtaşı, killi-kireçtaşı, kiltaşı ve tüflü birimlerin ardalanmasından oluşmakta olup, boratlı zonda gözlenen cevher mineralleri önem sırasına göre: kolemanit, probertit, havlit, üleksit, meyerhofferit, inyoit ve hidroborasittir (Şekil 2). Alt-Orta kesimlerinde borat oluşumları içeren İskele üyesi kiltaşı, kireçtaşı, kil laminalı kireçtaşı ve tüflerle başlamakta, daha sonra kiltaşı ve kil laminalı kireçtaşu arakatkılı değişik sayı ve kalınlıkta, kolemanit, üleksit, pandermit, meyerhofferit ve hidroborasit minerallerinin saptandığı boratlı zon yeralmaktadır (Şekil 3). Boratlı zonun üzerinde ise tüf arakatkıları içeren kiltaşı kil laminalı kireçtaşı bulunmaktadır. Bigadiç bölgesinde en önemli borat mineralleri, kolemanit ve üleksittir.



Şekil 2. Tülü açık ocağı genel görünümü.



Şekil 3. Simav açık ocağı genel görünümü

Emet Borat Yatağı

Emet borat oluşumlarının yeraldığı bölgedeki birimler, Miyosen ve Pliyosen yaşlı kayaçlardan oluşmakta olup, litostratigrafik birimler, Yalçın (1984) tarafından yaşlıdan gence doğru Temel Kayaçlar, Taban Volkanitleri, Doğankayası Formasyonu, Köpenez Formasyonu, Beyköy Formasyonu, Emet Formasyonu, Merkezşıhlar Formasyonu, Dereköy Bazaltı ile Kuvaterner oluşukları olarak tanımlanmıştır. Borat oluşumlarının yeraldığı Emet Formasyonu, karbonatlı, killi, tüflü ve kumlu kayaçlardan oluşmakta olup, formasyonun alt seviyelerinde borat oluşumları bulunmaktadır. Formasyon kalın tabakalı kireç taşlarıyla başlamakta, kumtaşı, tüf ve kireçtaşı ara katkıları içeren kolemanitli kil-marn zonu ile devam etmektedir. Birimin devamında kiltaşı-kireçtaşı ardalanması vardır. Daha üstlerde ise killi kireçtaşı bulunur. Birim kireçtaşları ile son bulur (Şekil 4, 5). Emet bölgesinde gözlenen egemen borat minerali kolemanittir. Diğer gözlenen borat mineralleri hidroborasit, meyerhofferit, tunellit, probertit, üleksit, P-viçittir.



Şekil 4. Espey açık ocağı genel görünümü



Şekil 5. Hisarcık açık ocağı genel görünümü.

Kırka Borat Yatağı

Kırka (Eskişehir) borat yatağı ve yakın çevresindeki kayaçlar, Yalçın (1988), tarafından beş farklı litostratigrafik birime ayrılmıştır. Bunlar yaşlıdan gence doğru Temel kayaçlar, İdrisyayla volkanitleri, Karaören ve Sarıkaya formasyonları, Türkmendağı bazaltı, Fetiye formasyonu ve Kuvaterner oluşuklarıdır. Boratlı seviyeleri de içeren Sarıkaya formasyonu, Yalçın (1988) tarafından adlandırılmıştır. Birim, borat oluşumları ile birlikte, killi, karbonatlı, silisli ve tüflü kayaçlar içermektedir. Boratlı seviyeler, yaklaşık 100-150m kalınlığında olan kireçtaşlarının arasında bulunmaktadır (Şekil 6). Boratlı zonlar yer yer masif olarak da gözlenir. Fakat cevher zonu çoğunlukla kireçtaşı ve kiltaşı laminasyonu arasında gelişmiştir. Boratlı seviyelerde ise boraks, inyoit, meyerhofferit, pandermit, tinkalkonit, inderborit, kurnakovit, kolemanit, üleksit, kernit, probertit, tunellit mineralleri saptanmıştır. Kırka borat yatağının en önemli borat minerali boraksdır.



Şekil 6. Kırka açık ocağı genel görünümü

Kestelek Borat Yatağı

Kestelek bölgesinde Paleozoyik-Mesozoyik temel üzerine uyumsuzlukla gelen Neojen yaşlı birimler, konglomera ve kumtaşı ile başlamakta, linyit arabantları içeren kil, marn, kireçtaşı, tüf ve aglomera ile devam etmektedir (Şekil 7.). Daha sonra çökelen marn, kil, kireçtaşı, tüf ve boratlı birimlerden sonra, volkanitler üzerine gelen konglomera, kumtaşı ve kireçtaşı ardalanması ile istif son bulmaktadır (Özpeker, 1969, Helvacı, 1992). Kestelek borat yatağında gözlenen bor mineralleri, kolemanit, üleksit, probertit ve hidroborasittir.



Şekil 7. Kestelek açık ocağı genel görünümü

Sultançayır Borat Yatağı

Türkiyenin bilinen en eski borat yatağı olan ve 1954 yılında rezervin bittiği gerekçesiyle kapatılmış olan, Sultançayır borat oluşumları, yaklaşık 750 metreyi bulan, linyit oluşumları ile başlayıp, kireçtaşı, marn ve tüflerle devam eden Neojen yaşlı sedimanter birimlerin alt seviyelerinde yer almakta olup, pandermit, kolemanit ve havlit minerallerinden oluşmaktadır (Helvacı, 1994; Orti ve diğ., 1998).

SONUÇLAR

Türkiye'deki borat yataklarının mineral çeşitliliğine bakıldığında, çok değişik bor mineralleri bulunmasına karşın, egemen bor minerallerinin, Bigadiç bölgesinde, kolemanit ve üleksit; Emet bölgesinde, kolemanit; kırka bölgesinde boraks; Kestelek bölgesinde kolemanit ve probertit; Sultançayır da ise pandermit olduğu gözlenmektedir. Söz konusu bu ekonomik borat yatakları, tuzlu alkalin göllerinde evaporasyonla oluştuğu ve volkanik aktivite ile ilişkili olduğu bilinmektedir (Özpeker, 1969; İnan, 1975, 1977; Helvacı and Firman, 1977; Sunder, 1980; Gök vd., 1980; Gündoğdu, 1982; Yalçın, 1984,1988; Gündoğdu et. al, 1996). Bu ortamlarda oluşacak olan borat minerallerinin türünü, suyun aktivitesi, sıcaklık, pH, tuzluluk ve göl suyunun katyon içeriği belirlemektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Baysal, O., Sarıkaya (Kırka) Borat Yataklarının Oluşumu, Türkiye Maden Bil. Tek.III.Kongresi, s.255-277, 1973.

Baysal, O. ve Ataman, G., Türkiye'de Yeni Bir Bor Minerali: Kernit ve Oluşumunu Tartışılması, Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 18, 3-10, 1975.

Gök, S., Çakır, A., Dündar, A., Kırka Civarındaki Boratlı Neojenin Stratigrafisi ve Tektoniği, Türkiye Jeoloji Kongresi Bülteni, 2, s.53-62, 1980.

Gündoğdu, M.N., Neojen Yaşlı Bigadiç Sedimanter Baseninin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, Doktora Tezi, H.Ü., Beytepe, Ankara, s.386, 1982.

Gündoğdu, M.N., Bigadiç gölsel Neojen baseninin jeolojisi. Yerbilimleri,11, 91-104, 1984.

Gündoğdu, M.N, Yalçın, H., Temel, A., Clauer, N., Geological, Mineralogical and Geochemical Characteristics of Zeolite Deposits Associated with Borates in the Bigadiç, Emet and Kırka Neogene Lacustrine Basins, Western Turkey, Mineral Deposite, 31, p.492-513, 1996.

Hatipoğlu, Z.N., Emet (Kütahya) borat havzası volkanosedimanter çökellerin mineralojisi ve jeokimyası. H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 127 s, 2010.

Helvacı, C. and Firman, R.J., Emet Borat Yataklarının Jeolojik Konumu ve Mineralojisi, Jeo. Müh. Dergisi, 2, s.17-29, 1977.

Helvacı, C., Mineral assemblages and formation of the Kestelek and Sultançayırı borate deposits, Proceedings of the 29th International Geologiçal Congress (Kyoto, Japan,), Part A, pp. 245-264, 1992.

Helvacı, C., Mineral assemblages and formation of the Kestelek and Sultançayır borate deposits. Proceedings of 29th International Geological Congress, Kyoto Part A, 245-264, 1994.

Helvacı, C. and Orti, F., Sedimantology and diagenesis of Miocene colemanite ulexite deposits (western Anatolia, Turkey). Journal of Sedimentary Research, 68, 1021-1033, 1998.

Helvacı, C. and Alonso, R.N., Borate deposits of Turkey and Argentina : a summary and geological comparison. Turkish Journal of earth Sciences (Turkish J. Earth Sci.) vol. 24: 1-27, 2000.

Helvacı, C., Bor yataklarını içeren Neojen havzalarının jeolojik özellikleri: Yatakların genel değerlendirmesi ve gelecek öngörüsü. Maden Tetkik ve Arama Dergisi. 151, 173-209, 2015.

İnan, K., Sulu Bor Mineral Yataklarının Oluşumu, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 18, s.165-168, 1975.

İnan, K., 1977, Su Taşıyıcı Bor Mineralleri Arasındaki Denge İlişkileri, T.B.T.A.K. V. Bilim Kongresi Tebliğleri, 185-195,1977.

Koçak, N., Kestelek Neojen havzasının jeolojik etüdü. Etibank Maden Arama Dairesi Başkanlığı Raporu, Ankara.1989.

Orti, F., Helvacı, C., Rosell, L. and Gündoğan, I., Sulphate-Borate Relation in an Evaporitic Lacustrine Environment: The Sultançayır Gypsum (Miocene, western Anatolia), Sedimentology, p.697-710, 1998.

Özpeker, I., Batı Anadolu Borat Yataklarının Mukayeseli Jenetik Etüdü, İTÜ, Doktora Tezi, İstanbul, s.116,1969.

Özpeker, I.ve İnan, K., Batı Anodolu Borat Yataklarında İzlenen Mineral Birliklerinin Yatak Evrimiyle İlişkileri, Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 21, s.1-10,1978.

Palmer, M.R. and Helvacı, C., The Boron İsotope Geochemistry of Kırka Borate Deposits, western Turkey, Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, p.3599-3605, 1995.

Sunder, M., Sarıkya (Kırka-Eskişehir) Borat Yataklarının Jeokimyası, Türkiye Jeoloji Kongresi Bülteni, 2, s.19-34,1980.

Şahin,T., Kırka (Eskişehir) borat havzasının mineralojisi ve jeokimyası. H.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara,100 s, 2009.

Temel, A., Bigadiç Baseni Merkezi Kesiminin Mineralojik-Petrografik, Jeokimyasal İnecelenmesi ve Neoformasyon Minerallerinin Dağılımı, Yüksek Lisans Tezi, H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Beytepe, Ankara, 163s, 1987.

Temel, A., and Gündoğdu, M.N., Distribution and Characteristics of Primary Sedimentary Structures in Borate Containing Sedimentary Units within The Bigadic Lacutrine Volcanosedimentary Basin of Neogene Age, NW Turkey, METU Journal of Pure and Applied Sciences, 21, p.251-269, 1988.

Yalçın, H., Emet Neojen Gölsel Baseninin Jeolojik ve Mineralojik-Petrografik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, H.Ü., 269s, 1984, (Yayınlanmamış).

Yalçın, H., Semelin, B,. Gündoğdu, M.N., Emet Gölsel Neojen Baseninin Jeolojik İncelenmesi (Hisarcık Güneyi), Yerbilimleri, 12, s.39-52, 1985.

Yalçın, H., Gündoğdu, M. N., Neojen yaşlı Emet gölsel volkanosedimanter baseninin mineralojik-petrografik incelenmesi: Neoformasyon minerallerinin oluşumu ve dağılımı. H.Ü. Yerbilimleri Dergisi, 14, 45 -61, 1987.

Yalçın, H., Kırka (Eskişehir) Yöresi Volkanosedimanter Oluşumalarının Mineralojik-Petrografik ve Jeokimyasal İncelenmesi, Doktora Tezi, H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Beytepe, Ankara, 209s,1988.

Yalçın, H., Baysal, O., Kırka (Seyitgazi-Eskişehir) borat yataklarının jeolojik konumu, dağılımı ve oluşumu. M.T.A. Dergisi , 113, 93-104, 1991.

Recent Advances on Mining and Mineral Processing of Raw Borates

Safak Gokhan OZKAN

Istanbul University-Cerrahpasa, Mining Engineering Dept. (sgozkan@istanbul.edu.tr)

ABSTRACT

Borates have been produced by modern mining, mineral processing and extraction methods since the last decades, although they were expolited by ancient world civilizations for thousands of years. Underground mining of raw borates starting with low tonnages and high costs, then manual based mineral processing and beneficiation methods have been greatly affected by discovery of very large reserves containing various types of borates, the introduction of novel excavation machines and ore concentration equipments due to large demand for different characteristics of various borate compounds for several industries over the recent years. This change paved the way for development of modern open pit mining, surface excavation, mineral processing and extraction methods due to large production tonnages and hence cost reduction. This paper aims to review the recent advances on mining and mineral processing of raw borates in detail.

INTRODUCTION

It might not be profitable to operate open pit borate mines bedded at depths greater than 500 m under current economic conditions, although borax bearing brines might be exploited from greater depths. The major borate open pit mines always require drilling, blasting, slope stability, shovelling, loading, hauling and dumping in successive steps, however small number of underground mines was known to exist in China, Turkey and the USA in the past. It is also known that borate brines have been recovered by some in-situ acid leaching operations in the USA and China (Defoe, 1985)

Upgrading B_2O_3 % grades of the raw borates can be achieved by simple physical separation methods such as primary and secondary crushing, washing, trommel screening followed by handsorting, hydrocycloning and attrition scrubbing. Boron mineral concentrates compete with refined boron compounds for direct industrial uses. In applications which the impurities contained in the borate mineral concentrates can be tolerated their use, is preferred to refined products because of their lower cost. Processing methods are generally related to the scale of the operation and the ore characteristics. The usual final products from mine site operations are upgraded colemanite, tincal, ulexite and boric acid.

Colemanite concentrates were used both directly in specific glass melts and as feed for boric acid plants. Turkish colemanite was sold within a range of grades containing 42-46 B_2O_3 % according to their particle size after crushing, trommel screening, hand sorting and attrition scrubbing operations in order to remove clayish gangue minerals while the US colemanite was sold either as a minus 65 mesh flotation concentrate averaging approximately 37 % B_2O_3 or as a calcined powder with an average B_2O_3 content of 42 % in the recent past.

Tincal and kernite ores were crushed, scrubbed and hydrocycloned to remove clayish gangues and then dissolved in a hot solution of recycled borate liquor by the US Borax company. The strong liquor produced was then clarified and fed into vacuum crystallisers, centrifuged and dried. Brines were treated either by controlled evaporation or carbonation. In controlled evaporation, salts contained in the brine were selectively crystallised out in carbonisation, carbon dioxide from lime kilns or flue gas is bubbled through the brine to precipitate sodium

bicarbonate. In both processes, borates were then recovered from the resultant liquor by crystallisation onto seed crystals. These crystals were washed, re-dissolved and then recovered as hydrated borate products or boric acid by vacuum crystallisation, (Garrett, 1988).

In Turkey, there are three types of raw borates, colemanite ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$), ulexite ($CaO.Na_2O.3B_2O_3\ 5H_2O$) and tincal ($Na_2O.2B_2O_3\ 10H_2O$), exploited commercially. These hydrated borates are found in the west part of the country and they are usually processed at the mine sites. All borate production is carried out by Eti Maden, formerly known as Etibank which is the largest state-owned mining company in the country. Eti Maden exploits and processes the borates in four main areas, Emet (colemanite), Bigadiç (colemanite and ulexite), Kestelek (colemanite and ulexite) and Kırka (tincal). The company also refines tincal and colemanite ores and concentrates in Emet, Kirka and Bandirma plants. The latter which has port facilities is situated near the sea of Marmara. Turkish boron minerals are generally processed by similar methods due to similarity and simplicity of their geologic origins. Various types of clays are the main gangue minerals at the deposits where tuffs, agglomerates, conglomerates, limestones and other related rocks are also present. Attrition and scrubbing are usually applied as processing methods, and comminution and classifying methods are also employed for the required particle sizes. Concentrates are produced as coarse (plus 25 mm), medium (minus 25 plus 3 mm) and fine (minus 3 plus 0.2 mm) for colemanite and ulexite, and the required particle size for tincal concentrates is minus 25 mm. Required B_2O_3 % content varies for different sized concentrates (Boren, 2019; Eti Maden, 2019; Tombal et al., 2016; Yorukoglu, 2015).

METHODS

Mining

Although there are more than 10 countries mining, processing and extracting various types of raw borates all around the world, Turkey and the USA dominate the industry. Mining methods are generally chosen which will meet the demand for the mineral by the producing company and which will fit the particular ore body involved. A recent example is outlined from the US Borax mining operations in Boron, California, the USA. The mining process starts with drilling to sample the type and purity. The company produces approximately three million tons of raw borate ore every year. The mine area measures 2.8 km wide, 3.2 km long, and is up to 230 m deep. The open pit mine relies primarily on a combination of drilling, blasting, and shoveling to collect ore, which is then hauled to massive crushing machines. From there, it is transported to refinery centers (US Borax, 2019). In Figure 1, an aerial photo of the mine site in Boron is shown.



Fig. 1: The open pit mine in Boron (US Borax, 2019)

Drilling is an important part of exploration, and it is the best way to sample the type and purity of ore beneath the ground. Information about the deposit's location and composition is fed into a computer to develop long-term mine plans. Drills are also used to dig blast holes. Information derived from drilling is used to develop longterm mine plans. Borax uses explosives to blast

loose the overburden– or the sandstone that covers the deposit – which is removed by electric shovels that lift 80 tons per load. Haul trucks – equipped with a GPS satellite system to ensure safety and efficiency – transport the overburden and ore. Each haul truck costs more than one million dollars and can carry 240 tons of material. Explosives are used to blast loose the sandstone (called overburden) at the top of the deposit and to loosen the boron ore below it. Once the ore and overburden are loosened, enormous shovels scoop up the rubble from the bottom of the mine and dump it into haul trucks that can carry 199.6 metric tons each. Ore from the mine must be crushed before it can be refined. Powerful crusher machines reduce the ore to 2.5 cm pieces, increasing the ore's surface area to make the refining process more efficient. Ore is transported out of the mine and throughout the refinery via an extensive system of conveyors (US Borax, 2019).

In recent years, there have been several investigations for development of computer aided designs for exploitation possibility of low grade ores, reducing stripping ratios, effective blasting techniques, new open pit mining approaches, fully automation, digital measurement technology, development of large capacity of the LHD systems, combined and hybride production methods, and therefore, allowing maximiziation of the production tonnages, and reducing operating costs for all types of minerals as well as raw borates (Onal, 2018).

One of the newly developed open pit mining system is to use truck lifts from bottom of the mine to the surface effectively, shown in Figure 2. To optimize transport while maintaining flexibility offered by truck transport, SIEMAG TECBERG has developed the Truck Lift slope hoisting system which considerably accelerates and cheapens transport from the mine. (Sahu et. al., 2017).



Fig. 2: Truck lift slope hoisting system in open pit mines (Sahu et. al., 2017)

Processing

Conventional methods for upgrading of B_2O_3 % contents of the raw borates are generally performed by using well-known physical separation methods such handsorting, hydrocycloning and attrition scrubbing followed by primary and secondary crushing, washing and trommel screening. Physical tests bearing on the separation of the borates from the gangue which generally is a clay or limestone, include standard milling tests to determine the particle size at which the mineral is most efficiently liberated, and the crushing strength of the ore. For the soluble borates, the temperature and the rate of dissolving are important, as are the settling rates of the non-solubles and the rate at which borax, re-crystallises from the liquor, (Kistler and Smith,1983).

US Borax reports their combined techniques for processing and refining the borates (US Borax, 2019). They stated that the ore from the mine is crushed to increase the surface area, dissolved in a hot solution of water and borates, and screened to remove any remaining solids. This saturated borate solution is pumped into large settling tanks called thickeners then transported to crystallizers for cooling. The drop in temperature forces the borates to crystallize. From there, borates are filtered, dried and transported for storage or packing and shipping. At each stage of

the process, borate samples are tested for quality at on-site laboratories, allowing for instant analysis and adjustments. There have also been some more processing examples in the open literature (Smith, 1985; Smith and Walters, 1980; Smith and McBroom, 1992);

First example in the USA, milling of the borax ores at Boron consists of crushing to minus 203.2 mm in a 1.4 x 1.8 m Jeffrey hammer mill located in the open pit. The ore is transported from this primary crusher to a surface ore stack by a 1.06 m by 427 m inclined belt conveyor which feeds a travelling twin-boom stacker which feeds two coarse ore stockpiles, one for the borax refinery and one for the new kernite-feed boric acid plant. Ore from these coarse ore stockpiles is moved by a wheel reclaimer onto a 762 mm belt conveyor which feeds a Jeffrey hammer mill. Ore from this secondary crusher is screened to minus 25.4 mm and transported by belt conveyor to a series of ore bins which provide surge and holding capacity for the refinery.

A second example from the Death Valley is different from the first one. The colemanite ore is rough screened at the mine and then trucked some 48 km to the plant site, located outside of the Death Valley. There the ore is reduced to minus 9.8 mm, fed to a washing plant to remove the clay then fed to a ball mill to produce a minus 38 mesh, plus 10 mm feed to a bank of six float cells. Float concentrates from the cleaner stage are thickened, filtered and dried then run through cyclones to remove the minus 325 mesh material. A portion of this float product is sold directly while the remainder is calcined. The calciner product is also run through a series of cyclones, cooled, and classified and the cleaned product is bagged or bulk loaded for shipment, Kistler and Smith (1983).

It is essential to mention some of the mineral processing techniques and examples that are related to comminution (crushing and grinding) and classification processes, before the beneficiation methods of the borate minerals. Although these processes are dependent upon the types of main borate and gangue minerals, in general some characteristics for processing could be similar for borates (Ozkan et al., 2008, 1997,1995).

Optical Sorting: Ore sorting in mineral processing involves the assessment of the properties of individual ore particles and a subsequent separation step whereby low-grade or barren particles are separated and removed from the main ore flow based on the properties measured. Because it seeks to identify and sort individual particles it normally takes place as a preconcentration step with coarse ore (typically plus 10 mm) before further downstream comminution steps. It is reliant on a reasonable degree of liberation of valuable minerals from gangue at these coarser size ranges (Bartram, 2019; Sahin, 2019).

The modern sorting operation has three distinct stages; singulation, detection and ejection. Singulation is the control of flow of feed ore so as to present each particle individually to a detector for inspection. Detection is the sensing of the presence or absence of some desired value in the ore and the electronic evaluation of the signal received. Ejection is the mechanical separation of the detected particles from the remainder of the ore. The selection of the technique for carrying out each of these stages can be made independently. The overall result, however, depends on the successful completion of each stage. In general, the singulation and ejection stages are rate limiting and the detector determines the separation efficiency. Figure 3 shows various energy levels used for modern optical sorters according to material properties ans application areas.

For optical sorting, it is essential that a distinct difference in colour or the required physical property should be apparent between the valuable and gangue minerals. The photometric properties of a particle surface, colour, shade, lustre and transparency are almost always sufficient for the optical recognition of a mineral. However, it might be necessary to wash the particle surfaces before sorting, so that blurring of the signal does not occur. Also as it is not practical to attempt to feed very wide particle size ranges to a single machine, the feed must undergo preliminary sizing.

For borates, sorting can be classified as two different methods; hand picking and optical sorting. Although hand picking methods have been used in some mineral processing plants in Turkey for certain sized ore, such as for 25-75 mm coarse colemanite concentrate, optical sorting methods will replace hand picking methods in the near future because of labour cost increases.

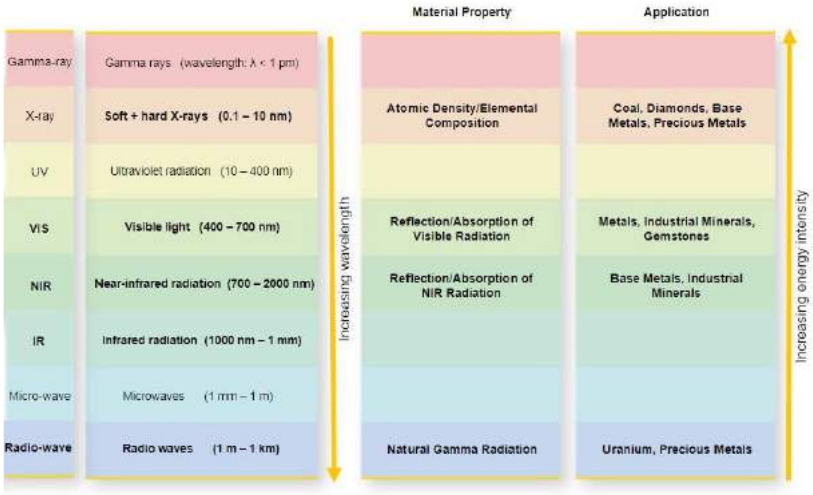


Fig. 3: Various energy types used for modern optical sorters (Parry and van Wyk, 2016)

Attrition Scrubbing: This method is highly efficient for removing surface films, such as clay coatings, which are the major contaminant of borate ores and they can be used for the concentration of colemanite. For test purposes a specially designed scrubbing unit and for smaller amounts of sample, a Denver flotation cell, were employed in one study, Yildiran (1985). Two colemanite samples were studied, called the low and high grade ores contained 24.5 % B_2O_3 and 26.8 % B_2O_3 by weight, respectively. The concentration of the low-grade ore was completed in six successive stages. At the end of the third stage scrubbing a concentrate with just under 40 % B_2O_3 content was obtained but the recovery was very low at only 48 %. Nevertheless, after the removal this concentrate the process was continued with the middling fraction. The desired level of B_2O_3 was not obtained by further scrubbing of the middle size fraction although removal of the clay particles from the ore was virtually complete. The minus 53 mm fraction was removed from the slurry as tailings after completion of each stage. If the plus 53 mm fraction was taken as the concentrate, the recovery and grade would be 79.7 % and 34.9 % B_2O_3 respectively. This is below what would be commercially acceptable and it can be concluded that for the treatment of ore of this type attrition scrubbing as the only separation process is not technically viable. With the high-grade ore, five consecutive stages of scrubbing were carried out. From these tests the B_2O_3 % content was upgraded from 28.4 % to 43.4 % for the largest size fraction (plus 0.710 mm). However, if the plus 53 mm fraction was taken as the concentrate the B_2O_3 grade would be 40.8 % with 73.3 % recovery at the end of the fifth stage scrubbing and 40.5 % B_2O_3 with 78.6 % recovery after the completion of the fourth stage. The results of the past study indicate that attrition scrubbing enrichment techniques are more successful than other mechanical methods.

In practice, The Etibank Emet concentrator plant in Turkey has used this process since it was established in the mid-seventies. In these units scrubbing and disintegration were accomplished by grain-to-grain attrition in the zone between the propeller and disperser. Since the more dense, the more particle-to-particle attrition contact and the more efficient scrubbing action, the pulp densities employed were between 60 and 75 % solids by weight.

Gravity Concentration: These methods are known as dense medium separation, heavy medium separation or sink-float separation which are based on differences in mineral densities. The major difference is the medium in which the gravity concentration, the separation is in water or air, whereas in dense medium separation, the separation is in a medium of density higher than that of water between those of minerals to be separated.

In Turkey, Etibank Emet colemanite concentrator was designed to treat the minus 25 plus 3 mm intermediate product by dense medium separation to produce a 43 % B_2O_3 grade colemanite concentrate. These dense medium operations have now been abandoned as satisfactory separations could not be obtained. In order to find out the reasons for this failure, heavy liquid separation tests were carried out in a laboratory scale to recover colemanite ore from its gangue minerals. However, because the density difference between colemanite and gangue minerals (in general clay and marl particles) is not large enough, satisfactory separations could not be obtained. The performed tests showed that the desired B_2O_3 grade of 43 % was only reached at the coarser size fraction (plus 50 mm) with only a 15 % recovery which can not be considered as a reasonable result, (Bolu, 1978).

In recent years, gravity concentration technology has been developed for various ore types to enable larger capacities, finer particle sizes and less density differences than conventional devices (Batterham and Robinson, 2018). One example is Kelsey Jig which uses centrifugal forces as well as density difference. It can handle 100 t/h capacity for minus 0.3 mm particle size coal to be upgraded. The other similar devices are named as pressure jigs, IHG jigs, threshold spirals, Knelson, Falcon, MultiGravity, Floatex and Ludowici concentrators (Batterham, 2016).



Fig. 4: Kelsey jig (Onal, 2018)

Flotation: Flotation is one of the well-established physico-chemical separation processes widely applied in mineral concentration and recovery operations. The froth flotation process primarily relies on the fact that hydrophilic particles are wetted by water, whereas hydrophobic particles are wetted by oils and air bubbles; if the air bubbles are introduced into an aqueous slurry, the bubbles adhere to the hydrophobic solid particles. As a result, air-solid aggregates are carried to the surface, forming a froth layer; this explains the name, froth flotation. The froth layer can be removed manually or mechanically; the result is the separation of hydrophobic from hydrophilic particles. To achieve this, some chemical reagents are utilised such as collectors, frothers, depressants, activators and pH regulators, Yarar (1988, 1985), On the basis of this knowledge, flotation of boron ores is considered in two different ways, one of which is direct flotation of main borate mineral from ore, another is reverse flotation where gangue minerals or impurities are floated from ore. Although direct flotation of borates depends on the chemical type of the mineral, such as colemanite, tincal, ulexite or datolite, the procedure can be similar to each other. However, solubility of some of the borate minerals, such as tincal, certainly affects the whole process. Each ore has its own particular characteristics as regards flotation, but it can be assumed that the percent solid in the flotation feed would be the same for borates as other various types of minerals, i.e. 20-40 % solids by weight. Direct flotation of borate minerals is generally achieved with natural pH value of the slurry and addition of several chemical reagents, such as collectors and frothers. If the colemanite ore includes calcium carbonate, differential flotation of colemanite from calcium carbonate may be difficult to achieve. A short series of size reduction tests would therefore be necessary to achieve liberation, and enable an initial assessment of the potential for froth flotation to be made. It might also be necessary to remove the clay particles from the media before floation, as their occurrence in large amounts in flotation circuit increases the retention time as well as the amount of reagents

used. In order to handle a reasonable feed for flotation, attrition scrubbing and desliming may be necessary after size reduction (Yarar, 1971, 1973).

In reverse flotation, the purpose is to float the gangue minerals, such as arsenic and/or iron containing impurities, several types of carbonates or sulphates and various different types of clays, and then recover the main borate mineral from the cell under flow, but clay minerals are generally removed before the application of reverse flotation by means of desliming, such as attrition scrubbing. Reverse flotation has been applied to colemanite, ulexite or tincal ores to separate arsenic impurity, primarily realgar and orpiment, following a necessary desliming process for removal of clays. A prepared aqueous slurry of ore containing a main borate mineral with high amount of arsenic impurity at 20-30 % solid/liquid ratio was conditioned with alkyl xanthate, kerosene or diesel oil, then it was subjected to flotation at the natural pH of the ore to float the arsenic sulphide minerals, and the borate mineral was recovered from the cell under flow at reasonable grades and recoveries for the impurity and main borate mineral (Kose, 1989; Ertekin et al.,1988; Rychnova, 1983; Sawyer and Wilson, 1973).

In Turkey, there have been many laboratory studies on borate flotation, especially fine colemanite particles. In a past study (Yarar, 1971), the colemanite flotation was achieved by naphthenic acid, kerosene, sulphonates, commercial Cyanamid AP825 and their different combinations as collector systems and methyl isobutyl carbinol (MIBC) as a frother. The results were encouraging with 45-47 % B_2O_3 grades and approximately 93 % recovery. However minus 0.010 mm fine colemanite particles had been removed by desliming from the pulp. Generally, for the flotation of Turkish colemanite and tincal ores, desliming by attrition scrubbing is necessary and the dosage of reagents has been changed from 100 g/t to 2000 g/t by using sodium hydroxide for pH control, tannic acid and dextrin as depressants for removing gangue minerals, Cyanamid AP801, AP825, AP830 and AP845 as collectors, barium chloride as a colemanite activator according to the ore structure and the solubility of tincal. The flotation particle size was minus 0.210 mm and desliming for minus 0.045 mm was essential (Ayok and Tolun, 1979, 1978, 1976).

In a previous study by (Ozkan, 1994) it was shown that colemanite ores from the Emet deposits could only be floated under defined conditions involving optimal particle size and relevant reagent systems. The colemanite samples were taken from the bottom section of the Hisarcık open pit mine of Etibank at the Emet deposits. A representative sample was first crushed with jaw and roll crushers and then finely ground in a rod mill for 15 minutes to obtain a sample of suitable particle size for subsequent flotation tests (minus 0.210 mm). Desliming was conducted by means of wet screening the sample through a 0.020 mm aperture sieve. Conventional colemanite flotation reagents are mainly anionic type sulphonates, some fatty acids and petroleum products, and therefore a number of anionic-type colemanite flotation collectors and an alcohol type frother were obtained from Cyanamid, Henkel and Allied Colloids. Flotation tests were conducted in a Denver laboratory flotation machine with an impeller speed of 1350 rpm and cell capacity of 1 litre. Birmingham tap water was used at ambient temperature for all trials. Unless otherwise indicated, a 20 % solid/liquid ratio, no activator, no depressant, no pH regulator and no other reagent were employed, while variable dosages of collectors and conditioning and flotation times of 5 minutes were employed during each trial. AF70, an alcohol type frother was used at a constant dosage (100 g/t) in all trials.

The experimental results can be discussed with respect to two objectives; determination of optimal or acceptable dosages for collectors on deslimed colemanite samples and preliminary investigation of the effect of slimes on colemanite flotation. Collectors were classified as "conventional" and "unconventional", being sulphonates and sulphosuccinamates respectively. As found in other studies AP825 from Cyanamid, a sodium alkyl sulphonate was an effective reagent as almost 95 % of the material was floated when it was used at an acceptable dosage of 2000 g/t. Also, the addition of kerosene to AP825 was found not to be useful since it did not have a significant effect on grade or recovery values. Then unconventional collectors, namely

CA927 (a sulphosuccinamate) from Allied Colloids, OMC111 (a modified alkyl sulphosuccinate), OMC5050P (a petroleum sulphonate) and OMC5020 (a partial sulphonated mixture of fatty material) from Henkel, were tested in order to determine optimal dosages with deslimed colemanite samples. The acceptable dosages were found to be 1500 g/t for CA927, 1500 g/t for OMC111, 2000 g/t for OMC5050P and 500 g/t for OMC5020. The reagent OMC5020 was found to be ineffective for colemanite flotation, but the rest of the collectors tried were determined to be almost as efficient as the conventional collector. It was finally concluded that colemanite from the Emet deposits is floatable under certain conditions which involve acceptable collector dosages, feed particle size, solid/liquid ratio, if a desliming step is taken prior to application of flotation tests. Material losses due to desliming are unavoidable if the high values of concentrate grade and recovery are targeted. The other important outcomes of this research are also to carefully investigate water quality and effective slime removal by using ultrasonic treatment which can be applied before and during froth flotation experiments.

In recent years, flotation technology has much advanced when compared with the above mentioned laboratory and very limited industrial practices for borates. New flotation machines and tanks have very large capacities and fully automated controllable units to enable higher recoveries. Figure 5 shows one of the domestic examples regarding to large flotation tank cells (Tufekcioglu, 2019).



Fig. 5: Flotation tank cell technology (Tufekcioglu, 2019)

CONCLUSION

Borates have been produced by modern mining, mineral processing and extraction methods since the last decades, although they were expolited by ancient world civilizations for thousands of years. This paper reviews the recent advances on mining and mineral processing of raw borates in detail as well as discussing technological methods and developments which have been going on in the world and in our country and the applicability of new technologies which have become widespread in recent years.

It is inevitable that mining and mineral processing sectors are affected by the rapid changes in technology shaping the sustainable world. In particular, the fact that the Industry 4.0 revolution is becoming more and more common in our day-to-day life leads to greater volumes and tonnages in the mining industry, access to deeper ore deposits, mining and processing of lower-grade ores, safer human and environmental health, and production planning at lower costs, resulting in higher technological and has paved the way for economic efficiency (Telatar, 2019).

Mineral industries in general have now been facing following facts and problems;

- Ore grades according to complex geological conditions have been continuously declining for the metallic mines and the industrial minerals,
- Metal prices have been always fluctuating,
- Capital and operating costs are too high,
- Enviromental pressures inevitably increase (Marsden, 2016).

In order to challenge with those facts and problems, the mining industry professionals have been suggesting the following solutions due to recent innovations and developments since the last decade for a sustainable future;

Although raw borates do not really have very fine particle size liberation and do not require fine milling before processing, High Pressure Grinding Rolls (HPGR) could be an alternative solution for uniformly coarse and hard borate concentrates. As it is known some colemanite and ulexite concentrates require drying and vertical roller milling combination before they are sold in big bags for several industries. This might have enormous implications for borate industry due to significant energy and wear savings compared with conventional milling, as well as easing quality control.

Semi Autogenous (SAG) Mills can be also considered if the raw borates and concentrates containing coarse and hard particles together but not clays inside ore body. The development of SAG and AG performance indicators has provided a number of effective tools for the design and optimisation of comminution circuits. Importantly, these tests are relatively low in cost, use modest amounts of sample, can be run on drill core, and provide rapid results.

For a better, more rapid and fully automated characterization and quality control for raw and concentrated borates, there have been numerous analytical devices such as X-ray and Scanning Electron Microscope technologies (XRD, XRF and MLA/QemSCAN/TESCAN) since the last 20 years. These technologies have surely enhanced a major revolution in quantitative process mineralogy on representative mineral samples in a timely manner.

REFERENCES

Ayok, T., Tolun, R., The concentration of low grade colemanite tailings by flotation, Tubitak Marmara Research Centre Special Report, Izmit, 1979.

Ayok, T., Tolun, R., The effect of diols and alkyl salicylic acids on colemanite flotation, Tubitak Marmara Research Centre Special Report, Izmit, 1978.

Ayok, T., Tolun, R., Colemanite flotation and the effect of poliols, Tubitak Marmara Research Centre Special Report, Izmit, 1976.

Bartram, K. [online], Düşük tenörlü altın cevherlerinin tasnif yöntemi ile ön-zenginleştirilmesi, http://www.dtr-ihk.de/tr/etkinlikler/madencilik-sempozyumu, [Visit date: 21.03.2019].

Batterham, R. J., Robinson, D. J., Will In-Place Recovery Ever Replace the Need for Flotation? Mining, Metallurgy & Exploration, 1-9, 2018.

Batterham, R., Innovations in physical separation processes: gravity, sorting, magnetic, Seminar Notes, Innovation in Mineral and Coal Processing Industries, YMGV, Antalya, 2016.

Bolu, H.M., The application of optical sorting techniques to the concentration of colemanite from the Emet deposits of Turkey, M.Sc. Thesis, The University of Birmingham, England, 1978.

Boren [online], https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-mineralleri/24 [Visit date: 21.03.2019].

Defoe, M.E., Boron Minerals, In: Weiss N.L., ed. SME Mineral Processing Handbook, Non-metallic Industrial Minerals, pp. 29.6-29.7, New York, USA, 1985.

Ertekin, S., Concentration studies of colemanite-arsenic sulphide ores from Etibank Emet tailing pond samples in laboratory and pilot plant scales, MTA Project, Ankara, 1988.

Eti Maden [online], http://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor [Visit date: 21.03.2019].

Garrett, E.D., Borates, Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use, Academic Press, San Diego, USA, 1998.

Kistler, R.B., Smith, W.C., Boron and borates, In: Industrial Minerals and Rocks, 5th ed., SME/AIME, 533-560, New York, USA, 1983.

Kose, M., The selective recovering possibilities of the colemanite and arsenic minerals from Emet concentrator tailing disposal, 407-415, The 11th Mining, Scientific and Technological Congress of Turkey, Ankara, 1989.

Marsden, J. O., Top ten lists for metallurgical and mineral processing engineers, SME Mining Engineering, 68, 8, 44-48, 2016.

Onal, G., Madencilik ve cevher hazırlamada yenilikler, YMGV Seminer Notları, 20 Kasım 2018.

Ozkan, S.G., Kuyumcu, H.Z, Onal, G., A recent outlook for borates mining and industry in Turkey, World of Mining-Surface&Underground, 60, 1, 43-47, GDMB Medienverlag, 2008.

Ozkan, S.G., Cebi, H., Dogan, M., Bor minerallerinin özellikleri ve madenciliği, 2. Endüstriyel Hammadddeler Sempozyumu, pp. 224-228, İzmir, 1997.

Ozkan, S.G., Lyday, P.A., Physical and chemical treatment of boron ores, SME's Annual Meeting, Preprint 95-186, 8 p, Denver, USA, 1995.

Ozkan, S.G., Flotation studies of colemanite ores from the Emet deposits of Turkiye, Ph.D. Thesis, The University of Birmingham, England, 1994.

Parry, A. N., van Wyk, G., Upgrading low-grade gold ore stockpiles by preconcentration using ore sorting-an assessment of the economic impact, 13th AUSIMM Mill Operators' Conference, Perth, WA, 10–12 October 2016.

Sahin, A. [online], Madencilikte maliyeti düşüren teknolojiler, www.stendustri.com.tr/agir-sanayi-cozumleri/madencilikte-maliyet-dusurenteknolojiler-h97392.html, [Visit date: 21.03.2019].

Sahu, V., Dewangan, P, Mishra, R., Jhariya, D.C., Opencast coal mining at large depth in India-Challanges ahead, World Journal of Engineering Research and Technology, Vol. 3, Issue 3, 201 -211, 2017.

Smith, P.R. Jr., Walters, R.A., Production of colemanite at American Borate Corp.'s plant near Lathrop Wells, Nevada, SME Mining Engineering, 32, 2,199-204, 1980.

Smith, R.A. and McBroom, R.B., Boron compounds, boron oxides, boric acid and borates, In: Kroschwitz, J.I. and Howe-Grant, M., eds. Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, 4th ed., John Wiley&Sons, Vol: 4, Chichester, 1992.

Smith, R.A., Boric oxide, boric acid and borates, In: Ullmanns Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol: A4, pp. 263-280, Weinheim, 1985.

Telatar, I. [online], Dijital dönüşüm ve madencilik sektörü, https://www.endustri40.com/dijital-donusum-ve-madencilik-sektoru, [Visit date: 21.03.2019].

Tombal, T.D., Özkan, Ş.G., Kurşun Ünver, İ., Osmanlıoğlu, A.E., Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi, Journal of Boron, 1 (2), 86 - 95, 2016.

Tufekcioglu [online], https://www.tk.com.tr/tk-tank.html, [Visit date: 21.03.2019].

US Borax [online], https://www.borax.com/borax-operations/boron-california, [Visit date: 21.03.2019].

Yarar, B., Flotation, In: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Vol: B2, pp. 23.1-23.30, Weinheim, 1988.

Yarar, B., The surface chemical mechanism of colemanite-calcite separation by flotation, In: Barker, J.M. and Lefond, S.J., eds. Borates: Economic Geology and Production, SME/AIME, NewYork, pp. 219-233, 1985.

Yarar, B., The upgrading of low grade colemanite ore from Bigadic district by flotation, Chemical Engineering Bulletin, 62(6)33-42, 1973.

Yarar, B., Beneficiation of colemanite by flotation, Tubitak Project No: 228, Ankara, 1971.

Yildiran, D., Concentration of Turkish colemanite ore by attrition scrubbing and differential sizing, M.Sc. Thesis, The University of Birmingham, England, 1985.

Yorukoglu, A., Yeni Türkiye'nin yeni enerji kaynakları (Bor), Mimar ve Mühendisler Grubu MMG Dergisi, Sayı:81, s.38-40, 2015.

Konsantre ve Rafine Bor Ürünleri

Hülya TÜZÜN [1], Süleyman ÜN [2], Şeyhmus BUĞDAYCI [3]

[1]Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü (htuzun@etimaden.gov.tr)

[2]Emet Bor İşletme Müdürlüğü (suleymanun@etimaden.gov.tr)

[3]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (s_bugdayci@etimaden.gov.tr)

ÖZET

Bor, doğada tüm canlıların yaşamını devam ettirmesi için vazgeçilmez elementlerden birisidir. Bunun yanında; bor dünyada en yaygın kullanım alanına sahip olan elementlerin başında gelmektedir.

Dünya bor rezervinin yaklaşık %73'üne sahip alan Türkiye'de bilinen bor yatakları Kırka-Eskişehir, Bigadiç-Balıkesir, Kestelek-Bursa ve Emet-Kütahya'da bulunmakta olup rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri ise Kolemanit, Tinkal ve Üleksit'tir.

Çeşitli madencilik yöntemleri ile çıkarılan bor mineralleri fiziksel işlemlerle zenginleştirilerek konsantre bor haline getirilmektedir. Elde edilen konsantre veya tüvenan bor cevheri fiziksel ve/veya kimyasal süreçlere tabi tutularak çeşitli rafine bor ürünleri elde edilmektedir.

Eti Maden'in, katma değeri yüksek rafine bor ürünleri üretip satma politikası doğrultusunda gerçekleştirilen uygulamalar sonucunda, bor ürünleri ihracatında konsantre ürünlerin payı azalırken; katma değeri yüksek, rafine bor ürünlerin payı sürekli artmaktadır.

ABSTRACT

Boron in nature, is one of the necessarily elements to sustain the life of all creatures. Besides, boron is one of the foremost elements, which has the most widespread use in the world.

Turkey has about 73 % of world boron reserves. Boron deposits known in Turkey are situated Kırka-Eskisehir, Bigadiç-Balıkesir, Kestelek-Bursa and Emet-Kütahya. Most abundant reserves of boron minerals are Colemanite, Tincal and Ulexite.

Boron minerals are obtained by using various mining methods and then gradually converted to concentrated boron. Thus obtained concentrated and raw boron ores are converted to refined boron products by subjecting them to physical and/or chemical processes.

As a result of the practices carried out in line with Eti Mine's policy of producing and selling high value-added refined boron products, the share of concentrated products in boron products exports decreased; the share of refined boron products with high added value is constantly increasing.

BOR MİNERALLERİ

Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir.

Nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla rafine bor ürünleri şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor minerallerinin en fazla tüketildiği alan cam sektörüdür. Bu sektörü sırasıyla tarım, seramik-firit, deterjan-temizlik, vb. sektörler izlemektedir. Son dönemde potansiyel sektör olarak, kaya gazı sektöründe de bor kullanımına başlanmıştır.

Ülkemizde rezerv olarak en çok bulunan bor minerallerinden; 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 yan ürün olarak Üleksit de elde edilmektedir.

2840 sayılı Kanun ile ülkemizde bor madenlerinin üretilmesi, işletilmesi ve pazarlanması faaliyetleri Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne verilmiştir. Eti Maden bünyesinde Kırka Bor İşletme Müdürlüğü-Eskişehir, Emet Bor İşletme Müdürlüğü-Kütahya, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü-Balıkesir, Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü-Balıkesir olmak üzere dört İşletme Müdürlüğü bulunmaktadır. Bu dört İşletmede üretilen bor ürünleri iç ve dış piyasaya sunulmaktadır.

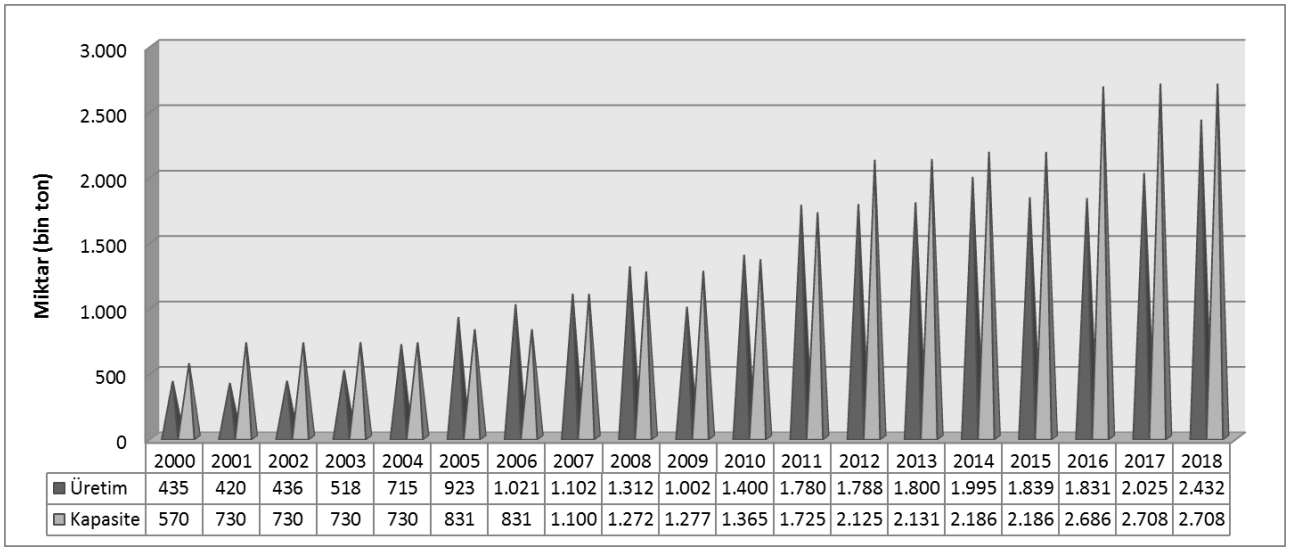
2017 yılında faaliyete geçen Çinko Borat Tesisi ile Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün bünyesinde faaliyet gösteren fabrika sayısı 30'a, portföyündeki ürün sayısı ise 17'ye çıkartılmıştır.

Aşağıda yer alan Şekil.2'de her bir İşletme Müdürlüğünde üretilen ürünler gösterilmiştir.



Şekil 1: Ürün Portföyü

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü yaptığı yatırım çalışmaları ile 2000 yılında 570 bin ton olan rafine bor ürünleri üretim kapasitesini yaklaşık 4,75 kat artırarak 2018 yılında 2.708 bin tona yükseltmiştir (Şekil.2).



	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Üretim	435	420	436	518	715	923	1.021	1.102	1.312	1.002	1.400	1.780	1.788	1.800	1.995	1.839	1.831	2.025	2.432
Kapasite	570	730	730	730	730	831	831	1.100	1.272	1.277	1.365	1.725	2.125	2.131	2.186	2.186	2.686	2.708	2.708

Şekil 2: Rafine Bor Ürün Üretim Kapasitesi ve Fiili Üretimler

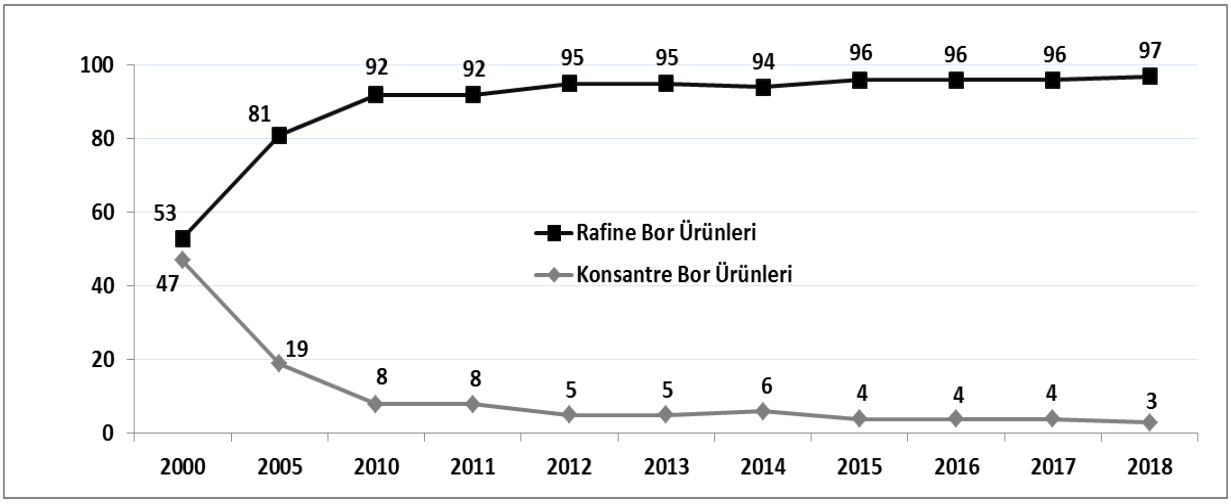
KONSANTRE BORDAN RAFİNE BORA GEÇİŞ

Bor mineralleri çeşitli madencilik yöntemleri kullanılarak elde edildikten sonra kademeli olarak fiziksel ve kimyasal işlemlere tabi tutularak konsantre bor ve rafine bor ürünlerine dönüştürülmektedir.

Eti Maden'in satış stratejisinde izlediği politika ile 2000 yılından sonra katma değeri yüksek rafine bor ürünlerinin üretilip satılmasına önem verilmiş ve bu doğrultuda yatırım faaliyetlerine büyük hız verilmiştir.

Gerçekleştirilen uygulamalar sonucunda, bor ürünleri ihracatında konsantre ürünlerin payı azalırken; katma değeri yüksek, rafine bor ürünlerin payı sürekli artmıştır.

Şekil.3'te Eti Maden'in satışlarındaki konsantre bor ile rafine bor ürünlerinin paylarının yıllara göre değişimleri verilmektedir.



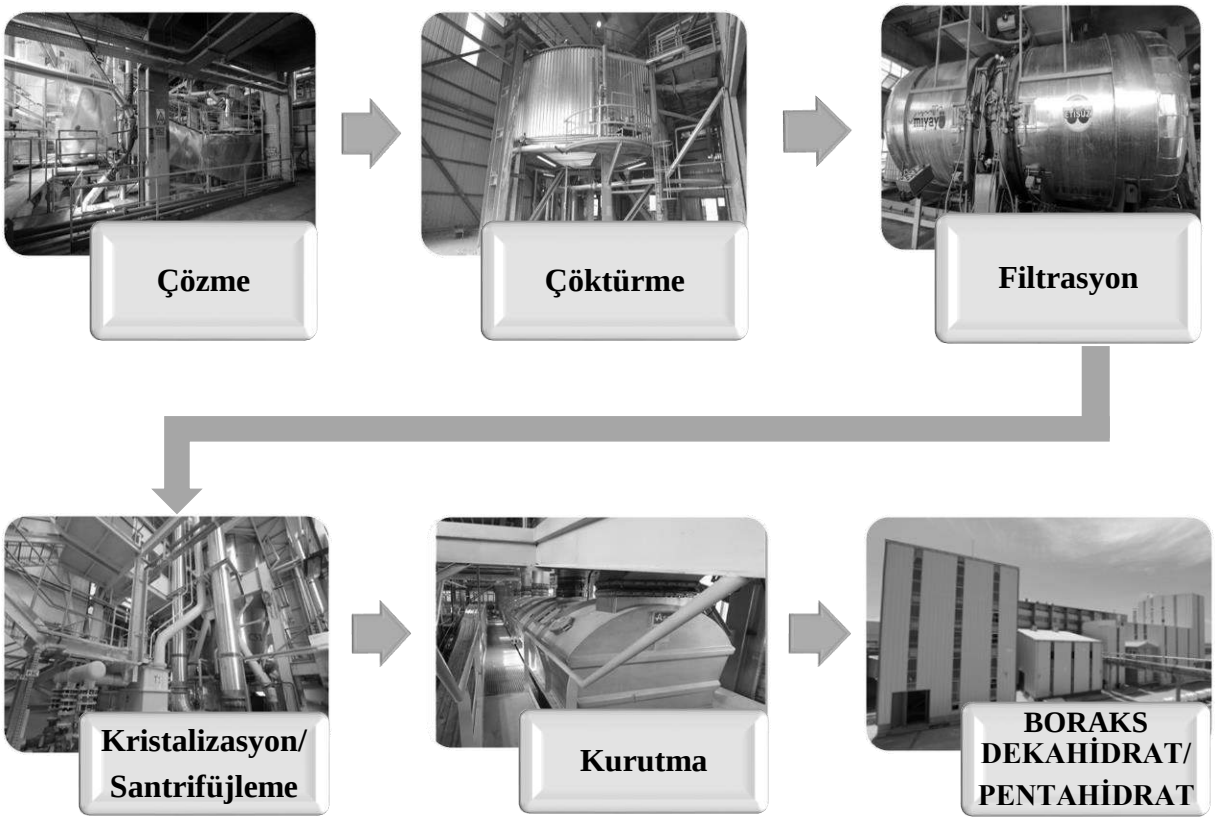
Şekil 3: Rafine Bor ve Konsantre Bor Ürünleri Satışlarının Yıllara Göre Değişimi

Eti Maden'in 2018 yılında toplam ihracatının içerisindeki katma değeri yüksek rafine bor ürünlerinin payı % 97 olarak gerçekleşmiştir.

RAFİNE BOR ÜRÜNLERİ ÜRETİM SÜRECİ

Hâlihazırda üretimi yapılan rafine bor ürünleri ile ilgili üretim süreçlerine dair bilgiler aşağıda sunulmaktadır.

1. BORAKS DEKAHİDRAT/BORAKS PENTAHİDRAT (ETİBOR-48)



$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$ ⟹ Boraks Dekahidrat

$Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$ ⟹ Boraks Pentahidrat (Etibor-48)

Çözme: Ana hammadde olan ve ort. %25-27 B_2O_3 içeren tüvenan tinkal cevheri, bir nakil bandıyla çözme oluğu ünitesine sevk edilir. Tinkal, ünitede yaklaşık 95 ^oC sıcak zayıf çözeltide çözdürülür. Çözünmeyen katılar çözme oluğu atık bunkerinden elenerek atılır. Çözme işlemi için ısı, buhar eşanjörleri vasıtasıyla sağlanır.

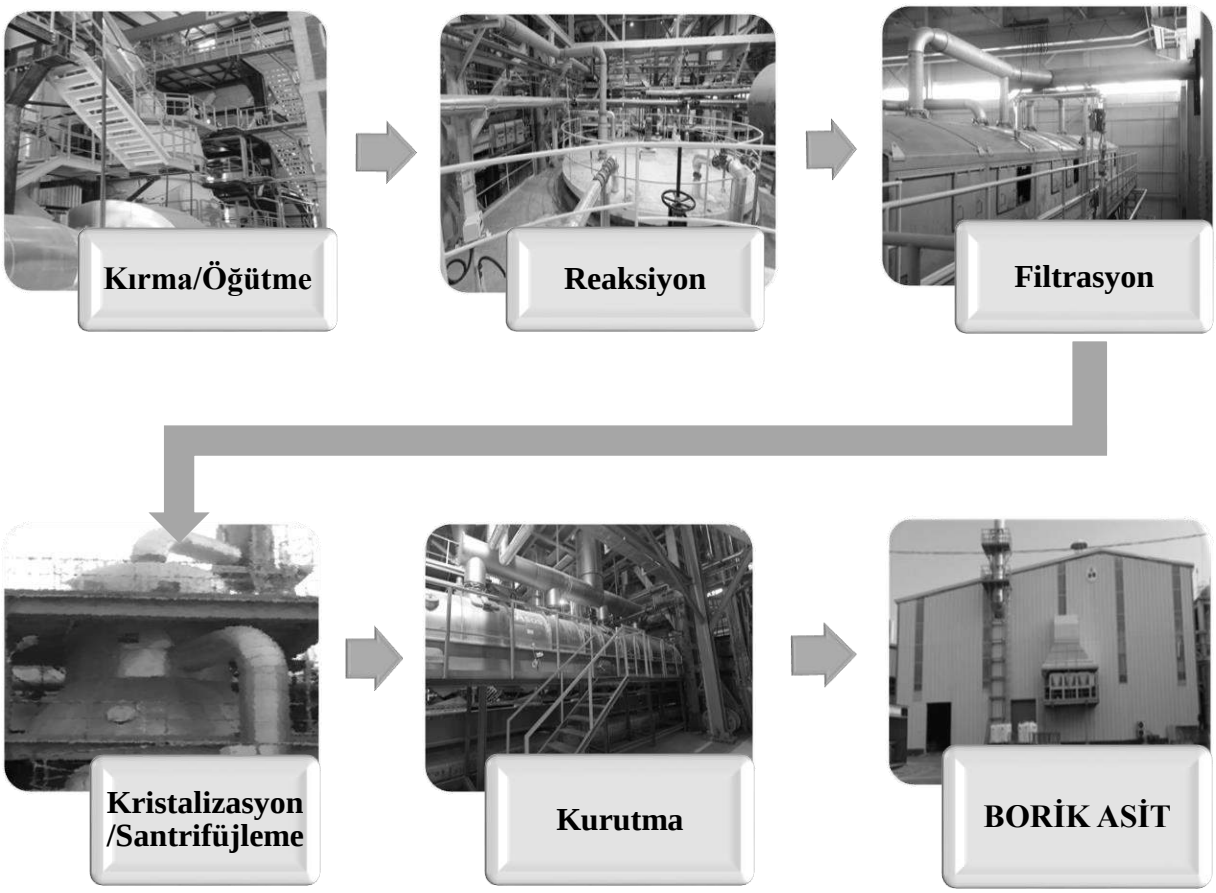
Çöktürme: Çözme ünitesinde elde edilen çözelti içindeki killer flokulant ilavesi ile çöktürme ünitesinde çöktürülür. Çöktürme tikneri savağından %0,1-0,3 oranında katı taşıyan çözelti filtrasyon ünitesine beslenir.

Filtrasyon: Çözme oluğundan elde edilerek, çöktürme tikneri taşkanından alınan çözelti, filtre edilip kristallendirilmek üzere kristalizatörlere gönderilir.

Kristalizasyon/Santrifüj: 90-95 ^oC sıcaklıktaki Boraks çözeltisi vakum kristalizatörlere beslenir. Burada istenilen sıcaklığa *(Dekahidrat için 44-46 ^oC, Pentahidrat için 66 ^oC)* düşürülerek elde edilen Boraks kristali santrifüj edilerek çözeltiden ayrılır ve kurutma ünitesine gönderilir. Zayıf çözelti tekrar çözme ünitesine gönderilmek üzere depolanır. Santrifüj edilerek ayrılan %5-6 rutubetli kristaller nakil bandıyla akışkan yataklı kurutuculara gönderilir.

Kurutma/Paketleme: Kurutma ünitesinde kurutulup elenen Boraks kristali paketleme yapılarak stoklanır.

2. BORİK ASİT



Kırma/Öğütme: 25-100 mm boyutundaki %42-45 B_2O_3 içeren konsantre kolemanit cevheri kırıcıda -25 mm boyutunda kırılır. Kırılan konsantre kolemanit değirmen besleme silosuna taşınır. Bant kantarlı besleyici vasıtası ile silodan değirmene beslenen kolemanit cevheri istenilen tane boyutu büyüklüğüne (-150 mikron min.% 99) öğütülür.

Reaksiyon: Öğütülen kolemanit sürekli reaksiyon ünitesinde yaklaşık 90 ^oC sıcaklıkta sülfürik asit ile reaksiyona sokularak aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi Borik Asit (H_3BO_3) ve jips çamuru ($2CaSO_4.2H_2O$) elde edilir.

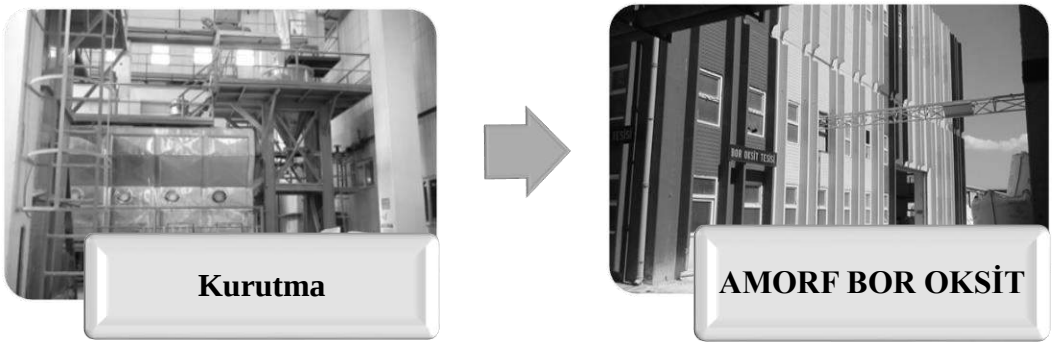
$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \Longrightarrow 2CaSO_4.2H_2O + 6\underbrace{\mathbf{H_3BO_3}}_{\textbf{Borik Asit}}$$

Filtrasyon: Reaksiyon sonunda meydana gelen borik asit çözeltisi belt filtrede jips çamurundan ayrıştırılır. Elde edilen berrak çözelti polish filtrede ince süzmeye tabi tutulur ve kristallendirilmek üzere vakumlu tip kristalizatöre sevk edilir.

Kristalizasyon/Santrifüjleme: 85-90 ^oC sıcaklıktaki ve 175-190 g H_3BO_3/lt konsantrasyondaki çözelti vakum kristalizatörlere beslenir. Burada yaklaşık 46 ^oC'de kristallenen Borik Asit, çözeltisinden santrifüj edilerek ayrıştırılırken, zayıf çözelti tekrar reaksiyona sokulmak üzere ana çözelti deposunda depolanır. Santrifüjleme işlemi sonucunda elde edilen ort. %5 rutubetli kristaller akışkan yataklı kurutuculara gönderilir.

Kurutma/Paketleme: Kurutma ünitesinde kurutulup elenen Borik Asit kristali paketleme yapılarak stoklanır.

3. AMORF BOR OKSİT



Kurutma/Paketleme: Amorf Bor Oksit ürünü, statik tip akışkan yataklı kurutucuda Borik Asidin dehidrasyon işlemine tabi tutulması ile üretilir. Kurutucu içerisinde sıcaklığın kademeli olarak arttırılması ile % 56,3-56,9 B_2O_3 içerikli Borik Asidin bünyesindeki kristal suyunun uzaklaştırılması sağlanır ve min. % 98 B_2O_3 içerikli Amorf Bor Oksit ürünü elde edilir.

$$2H_3BO_3 \Longrightarrow \underbrace{\mathbf{B_2O_3}}_{\textbf{Amorf Bor Oksit}} + 3H_2O$$

Elde edilen Amorf Bor Oksit ürünü uygun ambalajlara paketlenerek satışa sunulur.

4. CAMSI BOR OKSİT/SUSUZ BORAKS (ETİBOR-68)



Ergitme: Camsı Bor Oksit ve Susuz Boraks üretiminde doğal gazlı yakma sistemine sahip ergitme fırınları kullanılır. Camsı Bor Oksit üretimi için fırına Borik Asit beslenir ve yaklaşık 1.000-1.050 ^oC'de ergitilir.

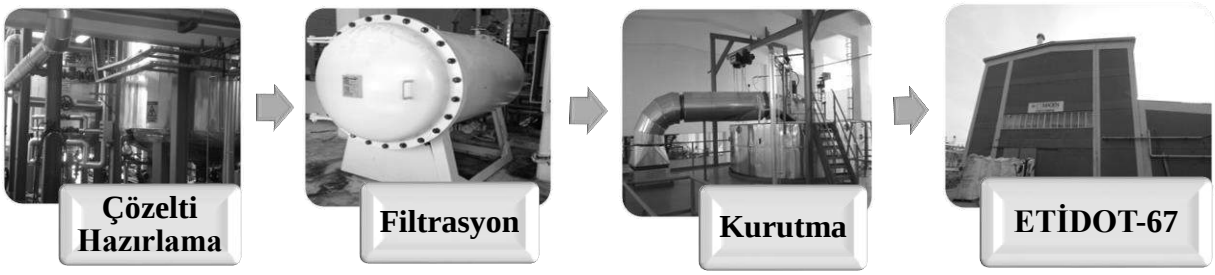
$$2H_3BO_3 \Longrightarrow \underbrace{\mathbf{B_2O_3}}_{\textbf{Camsı Bor Oksit}} + 3H_2O$$

Susuz Boraks (Etibor-68) için de Boraks Pentahidrat ürünü yaklaşık 900-950 ^oC sıcaklıkta fırında ergitilir.

$$Na_2O.2B_2O_3.5H_2O \Longrightarrow \underbrace{\mathbf{Na_2B_4O_7}}_{\textbf{Susuz Boraks}} + 5H_2O$$

Soğutma/Kırma/Paketleme: Oluşan eriyik soğutularak kırıcılardan geçilir. Elekte boyutuna göre ayrılan ürün bunkere alınır ve torbalama makinelerinde paketlenir.

5. ETİDOT-67 (BOR GÜBRESİ)



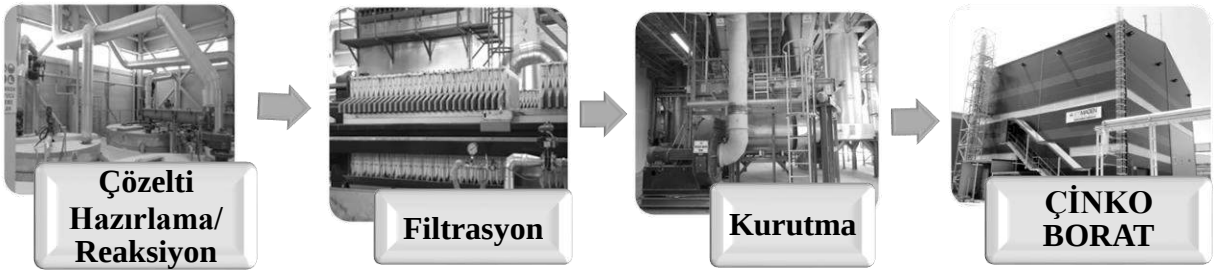
Çözelti Hazırlama: Etidot-67 ürünü, Boraks Dekahidrat/Pentahidrat ve Borik Asitten üretilmektedir. Stokiyometrik oranda Boraks Dekahidrat/Pentahidrat ve Borik Asit bir karıştırma tankında su içerisinde çözülerek Etidot-67 (Disodyum Oktaborat Tetrahidrat) çözeltisi hazırlanır.

$$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O + 4H_3BO_3 \Longrightarrow \underbrace{\mathbf{Na_2B_8O_{13}.4H_2O}}_{\textbf{Etidot-67}} + 12H_2O$$

Filtrasyon: Hazırlanan çözelti polish filtreden geçirildikten sonra, spray dryer (püskürtmeli kurutucuya) beslenir.

Kurutma/Paketleme: Çözelti içerisindeki su, kurutucuya beslenen yaklaşık 300ºC'deki sıcak hava ile buharlaştırılır ve kuruyan Etidot-67 ürünü kurutucunun altından alınır. Kurutucu içerisinde buharlaşan su buharı siklonlardan ve filtreden geçirilerek içerdiği toz ürün ayrılır ve su buharı atmosfere atılır. Siklonlardan alınan toz ürün kurutucu altından alınan ürün ile birleştirilerek pimli değirmene gönderilir, oradan da ürün bunkerine alınarak paketlenir.

6. ÇİNKO BORAT



Çözelti Hazırlama/Reaksiyon: Ana hammaddeler Borik Asit ve Çinko Oksittir. Reaktörde zayıf çözelti içerisinde Borik Asit çözündürülür ve Çinko Oksit beslemesi yapılır. Yaklaşık 4 saatlik reaksiyon süresinden sonra hazırlanan çözelti filtre preslerde süzülür.

$$6H_3BO_3 + 2ZnO + 0{,}5H_2O \Longrightarrow \underbrace{\mathbf{2ZnO.3B_2O_3.3{,}5H_2O}}_{\textbf{Çinko Borat}} + 6H_2O$$

Filtrasyon: Filtrelerden çıkan Çinko Borat keki, spin flash kurutucuya beslenir.

Kurutma/Paketleme: Kurutucu, siklon ve torbalı filtre çıkışlarından elde edilen ürün bunkerde depolanarak torbalamaya hazır hale getirilir. Paketleme yapılarak stoklanır.

ENTEGRE YÖNETİM SİSTEMİ (EYS) UYGULAMALARI

Eti Maden bütün faaliyetlerini Entegre Yönetim Sistemi kapsamında; TS EN ISO 9001 Kalite Yönetim Sistemi Belgesi, TS EN ISO 14001 Çevre Yönetim Sistemi Belgesi, TS 18001 İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetim Sistemi Belgesi ve TS EN ISO 50001 Enerji Yönetim Sistemi Belgeleri çerçevesinde ilgili yasal şartlara uyarak gerçekleştirmektedir.

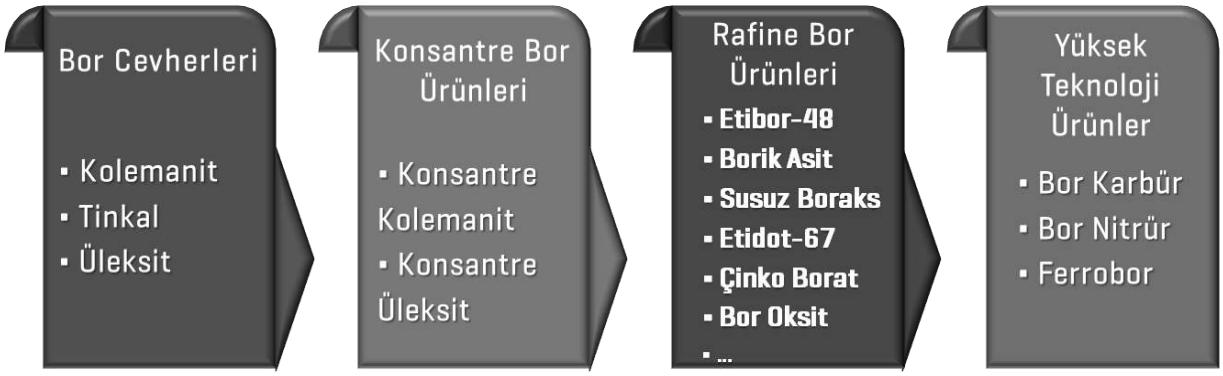
BİLGİ GÜVENLİĞİ YÖNETİM SİSTEMİ ISO/IEC 27001

Eti Madenin işletim, iletişim, yazılım, donanım ve PC destek servisleri hizmetlerini kapsayan Bilgi Güvenliği Yönetim Sistemi ile Kuruluş, risk değerlendirme yaklaşımıyla bilginin gizlilik, bütünlük ve erişilebilirliğini sağlamaktadır.

LABORATUVAR KALİTE POLİTİKASI TS EN ISO/IEC 17025

Eti Maden ihtiyaç duyulan her türlü cevher, konsantre, atık ile yarı mamul ve rafine ürünlerin fiziksel ve kimyasal analiz hizmetlerini TS EN ISO/IEC 17025 standardına uygun laboratuvarlarında ulusal ve/veya uluslararası standart analiz metotları kullanarak gerçekleştirmektedir.

SONUÇ



Şekil 4: Geleneksel Üründen İleri Teknoloji Ürüne Geçiş

Eti Maden, temel politikası olan katma değeri yüksek rafine bor ürünlerinin kapasitelerinin arttırılmasına yönelik çalışmalarını yapmaya devam etmektedir.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının **"Milli Enerji ve Milli Maden"** politikasının ışığında; Bor sektörünün gelişmesinde, katma değeri yüksek ileri teknoloji ürünlerin öneminin bilinciyle, savunma, elektrik-elektronik, demir-çelik gibi alanlarda kullanılan Bor Karbür, Bor Nitrür ve Ferrobor üretim tesislerinin ülkemize kazandırılması amacıyla çalışmalar yürütülmektedir.

Ayrıca, Ar-Ge faaliyetleri sonucunda; tarım sektörü için Etifert, temizlik sektörü için de Borlu Temizlik Ürünü (Boron) piyasaya arz edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Tüm katkılarından dolayı Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

http://www.etimaden.gov.tr/

Bor Cevher ve Atıklarından Lityum Kazanımına Genel Bakış

M. Şeref Sönmez

İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Maslak, İstanbul, 34469, Türkiye (e-posta: ssonmez@itu.edu.tr)

ÖZET

Ülkemizde bulunan bor cevherleri lityum elementini içermekte ve özellikle Bigadiç ve Kırka bölgeleri bor yataklarına yakın kil örneklerinde %0.30 oranında lityum değerine ulaşılabilmektedir. Elektrokimyasal olarak aktif bir metal olan lityum, yüksek redoks potansiyeli ve yüksek spesifik ısı kapasitesi özelliklerinden dolayı modern elektrik araçlarının gelişiminde anahtar bir bileşen rolündedir. Günümüzde, dünya pazarında, şarj edilebilir pillerin yaklaşık %37'si lityum iyon pilleridir ve kullanımı sürekli artmaktadır. Özellikle; cep telefonu, bilgisayar, video kamera ve kablosuz elektronik cihaz teknolojilerinde lityum talebi yükselmektedir. Bununla birlikte, içten yanmalı ve elektrikli araçlarda kullanılan daha büyük lityum iyon pillerine de gereksinim devam etmektedir. Lityum iyon pillerinden başka lityum bileşikleri, seramik ve özel cam endüstrisinde, birincil alüminyum üretiminde, roket yakıtlarında, nükleer sanayide, ilaç endüstrisinde, yağlayıcıların üretilmesinde, A vitamini sentezinde, organik bileşiklerin sentezlenmesinde, gümüş lehimlerde ve sualtı dalış gereçlerinde kullanılmaktadır. Dünyada artan lityum talebi göz önüne alındığında, ülkemizin bor kaynaklarında bulunan lityumun verimli bir şekilde kazanılabildiği bir yöntemin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada bor cevherlerinden ve atıklarından lityumun ekonomik olarak kazanılmasına yönelik yapılmış çalışmalar hakkında bilgi verilmektedir.

ABSTRACT

Boron ores in Turkey consist of lithium and up to 0.30% of lithium content can be achieved in clay minerals of boron deposits especially in Bigadiç and Kırka region. Electrochemically active lithium is one of the key component in modern electrical vehicles due to its higher redox potential and higher specific heat capacity. Today, about 37% of chargeable batteries are lithium ion batteries. Especially, lithium demand on mobile phones, computers, video cameras and wireless electronic device technologies has been increasing. Furthermore, the use of bigger lithium ion batteries in internal combustion and electrical vehicles are in progress. Lithium compounds have been in use in several application areas such as ceramic and special glass industry, primary aluminium production, rocket fuels, nuclear industry, medicines, and production of lubricants, vitamin A synthesis, synthesis of organic compounds, silver soldering and diving apart from lithium ion batteries. Considering the increasing lithium demand in the world, it is crucial to develop the process recovering lithium efficiently from boron resources in Turkey. In this study, overview of recent research about the economical extraction of lithium from boron ores and wastes was given.

GİRİŞ

Elektrokimyasal olarak aktif bir metal olan lityum, yüksek redoks potansiyeli ve yüksek spesifik ısı kapasitesi özelliklerinden dolayı modern elektrik araçlarının gelişiminde anahtar bir element rolündedir. Üstün özelliklerinden dolayı önceleri gelişmiş elektronik cihazlarında güç kaynağı olarak kullanılırken ikincil lityum iyon piller olarak anılan teknolojinin geliştirilmesiyle cep telefonlarında ve diz üstü bilgisayarlarda kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde, dünya pazarında, şarj edilebilir pillerin yaklaşık %37'si lityum iyon pilleridir ve kullanımı sürekli artmaktadır. Özellikle; cep telefonu, bilgisayar, video kamera ve kablosuz elektronik cihaz teknolojilerinde lityum talebi yükselmektedir. Bununla birlikte, içten yanmalı ve elektrikli araçlarda kullanılan daha büyük lityum iyon pillerine de gereksinim devam etmektedir. Gelecekte hafif araçlar muhtemelen elektrik motorlarıyla çalışacak ve bu araçlarda

büyük, hafif lityum iyon pilleri kullanılacaktır. 2020 yılında elektrik ve hibrit araçların pazar payının %20 olması beklenmektedir (Swain, 2017).

Lityum iyon pillerinden başka lityum bileşikleri, seramik ve özel cam endüstrisinde, birincil alüminyum üretiminde, roket yakıtlarında, nükleer sanayide, ilaç endüstrisinde, yağlayıcıların üretilmesinde, A vitamini sentezinde, organik bileşiklerin sentezlenmesinde, gümüş lemhimlerde ve sualtı dalış gereçlerinde kullanılmaktadır (Swain, 2017).

Ülkemizde yer alan ve büyük önem taşıyan bor cevherlerinde lityum elementinin varlığına rastlanmıştır. Bor yataklarının genelinde lityum, Bigadiç ve Kırka killerinde yüksek bulunmaktadır. Sultançayın, Kestelek ve Emet Bor yataklan killerinde lityum derişimi oldukça düşük seviyelerde değişim göstermektedir. Soma kömür ocağı kilinde ise lityuma rastlanmamıştır. Bu durumun, bu yatakların genel mineral ve kimyasal bileşimleri ile yakından ilişkili olduğu belirtilmektedir. Kırka'da yüksek oranda boraks mineralinin yanı sıra her iki yatakta da uleksit minerali bol oranda mevcuttur. Baskın olarak kalsiyum boratlar içeren diğer bor yatakları ise lityum yönünden de fakirdir. Yapılan çalışmalarda Bigadiç ve Kırka bölgeleri bor yataklarına yakın kil örneklerindeki lityum içeriğinin yüksek olduğu ve %0.30 Li değerine ulaştığı nitelendirilmiştir (Mordoğan ve Malayoğlu, 1995).

Lityum endüstriyel olarak, lityum karbonat, lityum hidroksit, lityum klorür ve bütil lityum bileşikleri şeklinde üretilmektedir. Enerji ve karbon ayak izi, endüstriyel gelişmeler ve çevre duyarlılığı göz önüne alındığında lityumun birincil ve ikincil kaynaklardan verimli ve hızlı bir şekilde kazanılmasını sağlayacak yöntemlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Lityumun birincil ve ikincil kaynaklardan kazanılmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Birincil lityum kaynaklarından hareketle lityumun eldesi; hidro-pirometalurjik yöntemler, basınç liçi ve biyoliç teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Literatürde ikincil lityum kaynağı olarak deniz ve göl sularından hareketle geliştirilen yöntemler mevcuttur. Buna göre; ikincil kaynaklardan lityum kazanımı, çöktürme, kromotografi, iyon değişimi ya da solvent ekstraksiyon teknikleriyle gerçekleştirilmektedir.

LİTYUM KAZANIMI ÜZERİNE ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada lityum, bor ve hem bor hem de lityum içeren hammadde ve/veya atıkların değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalar incelenmiştir. Bu konuda deniz ya da göl sularından bor ve lityum kazanımı ile ilgili çalışmalar ön plana çıkmaktadır. Buna göre, Kumar ve arkadaşları, Uyuni tuzlu suyundan bor ve lityumun solvent ekstraksiyonu ve ayrıştırılması konusunda bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bor için etkili ekstraksiyon reaktifinin dioller olduğu belirtilmiş, çalışmada 2, 2, 4-trimetil-1, 3-pentanediyol (TBP) kullanılmıştır. Seyreltici olarak kloroform kullanılmıştır. Ekstraksiyon denge zamanı, pH etkisi, faz oranları incelenmiş, bor kazanımı ve lityumun ayrılması şartları tespit edilmiştir. Son olarak yükleme ve sıyırma kademelerinin belirlenmesi için McCabe Thale diyagramı oluşturulmuştur (Kumar vd., 2015). Bian ve arkadaşları ise, Da Qaidam gölünden lityum, potasyum ve borun hidrometalurjik olarak değerlendirilmesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmanın temeli dondurma ve doğal buharlaştırma işlemlerine dayanmaktadır. Bu süreç; düşük sıcaklıkta mirabilit kristalizasyonuyla sülfatın giderilmesi, doğal buharlaştırmayla karnalitin çöktürülmesi, mirabilit ilavesi ve ardından buharlaştırma ile magnezyumun elimine edilerek bor ve lityumun zenginleştirilmesi, göl suyunun seyreltilmesiyle borat kristalleşmesi ve ilave buharlaştırma ile lityum sülfat mono-hidratın kristalleşmesi olmak üzere beş yöntem içermektedir (Bian vd., 2017). Termal sulardan lityum ve bor ekstraksiyonu konusunda gerçekleştirilen çalışmada ise çeşitli iyonitler (ATsD-4-1p, AV-16 GS, AN-3 ve AV-17-8) ve modifiye edilmiş zeolitler kullanılmıştır. Modifikasyon işlemlerinde alüminyum hidroksit, hidroklorik hidroksilamin ve ürotropin kullanılmıştır. Zeolit alüminyum hidroksit ile modifiye edildiğinde lityum iyonlarının, hidroklorik hidroksilamin veya ürotropin ile modifiye edildiğinde ise borik asitin sorpsiyonunda kullanılmıştır. Modifiye edilmiş zeolitlerin sorpsiyon kapasitesinin iyonitlere göre %30 daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Belova, 2017).

Kumbhar ve arkadaşları lityum pentaborat çözeltisinden boronun giderilmesi amacıyla iyon değiştirici reçine kullanmışlardır. Bu amaçla Amberlite 120 LR kuvvetli asit katyon reçinesi ile Amberlite IRA-400 kuvvetli baz anyon reçinesi kullanılmıştır. İyon değiştirici kolona giren çözeltideki bor konsantrasyonu arttıkça kuvvetli baz anyon reçinesinin bor giderme kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. 0,001 M lityum pentaborat ile karşılştırılığında yaklaşık 2 M bor içeren 0,2 M lityum pentaborat çözeltisinden boron giderme kapasitesi dört ila beş kat artmıştır. Bu artışın sebebi yüksek bor konsantrasyonlarında polimerik boratların varlığı olarak belirtilmiştir [4]. Bir başka çalışmada ise yüksek oranda magnezyum ve borat anyonları içeren tuzlu su gölünden lityum ekstraksiyonnu üzerine gerçekleştirilmiştir. Lityum ekstraksiyonu ektraktan olarak izobütil ketonla tribütil fosfat ve ko-ekstraktan olarak da $FeCl_3$ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon mekanizması Li^+ ve Mg^{2+} iyonlarının H^+ ve Na^+ ile katyon değişimi şeklindedir. Göl suyunda $B(OH)^{4-}$ olarak bulunan bor ise organik faza borik asit olarak ekstrakte edilmiştir. $B(OH)^{4-}$ rejenere edilen organik fazdan H^+ iyonlarını sıyırabilmektedir. Bu elektriksel olarak nötr olmalarından dolayı yüksek miktarda mekanizması Li^+ ve Mg^{2+} iyonlarının ekstraksiyonunu sağlamaktadır. Katyon değişimi mekanizması ve $B(OH)^{4-}$'nun H^+ iyonları ile nötralizasyonundan dolayı Li^+ ve Mg^{2+} iyonlarının göl suyunda ekstraksiyonu gerçekleştirilebilmiştir. Deneysel çalışmalar ters akışlı beş kademeli "mixer-settler" kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre $B(OH)^{4-}$ iyonlarının varlığının göl sularında lityum ekstraksiyonuna katkı sağladığı sonucuna varılmıştır [5]. Shi ve arkadaşları ise; H_3BO_3 içeren göl sularından lityum kazanımı konusunda bir çalışma gerçekleştirmiştir. Ekstraktan olarak N, N-bi-(2-etilhekzil) asetamit (N523) ve tri-bütil fosfat (TBP) kullanılan çalışmada yükleme, temizleme, sıyırma ve rejenerasyon yöntemleri deneysel olarak incelenmiştir. Seyreltici olarak kerosen, ko-ekstraktan olarak da $FeCl_3$ kullanılmıştır. Göl suyunda bulunan H_3BO_3 yükleme aşamasında TBP ile ekstrate edilebilmektedir. H_3BO_3 varlığının lityum ekstraksiyon verimine ve lityum ile magnezyumun birbirinden ayrılmasına önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Elde edilen bu H_3BO_3'ün ve magnezyumun büyük bölümü temizleme aşamasında giderilebilmektedir. Deneysel çalışmaların sırasıyla ayırma hunilerinde ve ardından santrifüj ekstraktörlerde gerçekleştirildiği ve işlemler sırasında üçüncü bir fazın oluşmadığı belirtilmiştir. Çalışmada lityum ekstraksiyon verimi %96 olarak verilmiştir. Göl suyundaki Mg/Li oranının 48'den 0,0015'e, H_3BO_3/Li oranının ise 5,6'dan 0,018'e düştüğü, sıyırma çözeltisinde 28 g/L Li^+ ve düşük miktarda H_3BO_3 ve safsızlık iyonlarının bulunduğu belirtilmiştir (Kumbhar vd., 2005).

Ülkemizde bulunan ve bor içeren killerden lityumun kazanılması konusunda tek çalışma Büyükburç ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada jips kaynağı olarak doğal malzemeler (kireçtaşı) ve borik asit üretim artığı kullanılarak lityumun ekstraksiyonu amacıyla bir durum çalışması gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon yönteminin matemetik modellemesiyle lityum ekstraksiyonunda %18 artış olduğu belirtilmiştir(Büyükburç vd., 2006).

Lityum ve borun ayrı ayrı kazanımına yönelik çalışmalar da incelenmiştir. Buna göre lityumun mineral ve killerden ekstraksiyonunda genel olarak dört yönteme rastlanmıştır. Bunlar; asit yöntemi, alkali yöntemi, klorlama yöntemi ve diğer yöntemlerdir. Asit yönteminde hammadde olarak lepidolit ve zinvaldit konsantreleriyle petalit/lepitolit, spodumen mineralleri ve monmorillanit killeri kullanılmaktadır. Bu hammaddelerde lityum içeriği %1-4,21 arasında değişmektedir. Asit yönteminde hammaddenin türüne bağlı olarak sülfatlayıcı kavurma, Na_2SO_4 ve $CaCl_2$ ile tuz kavurma, demir sülfatla kavurma, sodyum sülfatla kavurma, kalsinasyon kavurması ve kavurma ve H_2SO_4 çözümlendirmesi gibi ön işlemler gerçekleştirilmektedir. Kavurma işlemleri 0,5-1 saat sürelerde ve 850□C ile 1100□C arasında uygulanmaktadır. Sonraki aşamada, yine hammaddenin türüne bağlı olarak, 0,5 saat ile 1,5 saat aralığında değişen sürelerde ve oda sıcaklığı ile 250□C sıcaklık aralıklarında su ile çözümlendirme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu işlemler sonrasında %90-97,3 oranında lityum ekstraksiyonu sağlanırken üretilen Li_2CO_3'ın saflığı %90-99,5 mertebelerindedir. Asit yönteminde kil esaslı hammaddeler kavurma işlemi uygulanmaksızın sadece H_2SO_4 çözümlendirmesiyle işlenip buradan Li_2SO_4 de üretilebilmektedir. Alkali kavurma yönteminde

ise lipodelit ve zinvaldit konsantreleriyle monmorillanit kili hammadde olarak kullanılmaktadır. Lityum içeriği %0,3 ile %2,07 arasında değişen bu hammaddelere de-florlama, jips kavurması, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ ve $CaSO_4$ ile kavurma gibi ön işlemler uygulanmaktadır. Bu işlemler 825□C ile 1050□C arasında 0,5-1 saat sürelerde gerçekleştirilmektedir. Ardından su ile çözümlendirme işlemi yapılmaktadır. %90 ile %98,9 lityum ekstraksiyonu verimlerine ulaşılan bu yöntemler sonucunda %99-99,9 saflıkta Li_2CO_3 üretilmektedir. Klorlama yönteminde lepidolite ve spodumen mineralleri kullanılmaktadır. Kavurma sıcaklığı aralıkları 880□C ile 1100□C'dir ve bu işlemler 0,5 saat ile 13 saat arasında sürebilmektedir. Takiben gerçekleştirilen çözümlendirme işlemlerinden sonra %100 oranında lityum ekstraksiyonu sağlanırken hammaddenin içeriğine göre LiCl ve Li_2CO_3 üretilmektedir. Mineral ve killer euygulanan diğer yöntemler basınç altında çözümlendirme işlemlerini içermektedir. Karbon dioksit çözümlendirmesiyle %99,6 saflıkta Li_2CO_3 üretilmektedir (Meshram vd., 2014).

Lityumun sulardan ekstraksiyonu adsorbsiyon, çöktürme ve iyon değişimi / solvent ekstraksiyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Adsorbsiyon yöntemlerinde lityum içeriği 0,15 mg/L ile 19,5 mg/L arasında değişen sular (deniz, göl suları) işlenirken, $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$, spinel mangan oksit, λ-MnO_2, iyon eleme (ion sieve) mangan oksit, $HMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (I) ve $HZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (II) gibi spinel yapılar, HMn_2O_4, $Li_mMg_xMn^{III}{}_yMn^{IV}{}_zO_4$, alüminyumun korozyon ürününe yüzey biriktirme ve hidrate alümina gibi absorbantlar kullanılmaktadır. Adsorbsiyon yöntemi sonrasında, kullanılan adsorbantın türüne bağlı olarak LiCl, Li tuzu, Li_2CO_3 veya $LiAlO_2$ üretilebilmektedir. Sulardan lityum kazanımı için çöktürme yöntemleri; çöktürme, iyon değişimini takip eden çöktürme, iki aşamalı çöktürme, birleştirilmiş iyon değişimi ve elektrokimyasal işlemleri içermektedir. Bu amaçla; alüminyum, Na_2CO_3, λ-MnO_2, uygun reçinelerle birlikte Mg(II), Ca(II), Sr(II) ve Mn(II) ve sodyum okzalat gibi reaktifler kullanılırken, elektrokimyasal çöktürme işlemi 0,5 M NaCl elektrolitinde gerçekleştirilmektedir. İşlemler sonucunda lityum ekstraksiyon verimleri %56 ile %94 arasında değişmektedir. İyon değişimi / solvent ekstraksiyon yöntemlerinde kullanılan reaktifler ise Dowex reçine, AG50W-XS, SK110 reçine, TOPO, TBP ve D2EHPA gibi malzemeleri içermektedir (Meshram vd., 2014).

Sulu çözeltilerde bulunan borun geri kazanılmasına yönelik çalışmalar, adsorbsiyon ve membran yöntemlerini içermektedir. Bununla birlikte hibrit yöntemler de kullanılmaktadır (Wang vd., 2014).

Adsorbsiyon yöntemleriyle bor kazanımında tercih edilen reçineler şelat yapıcı reçinlerdir. Bu reçineler makroporöz polistren matrisi olan N-metill-d-glukamin (NMDG) fonksiyonel grubuna bağlı reçinelerdir. Ticari olan türleri PWA10 ve IRA743 (Amberlite), CRB01 ve CRB02 (Diaion), BSR-1 (Dowex), S108 ve S110 (Purolite) şeklindedir. Buna ilaveten spesifik yüzey alanını arttırarak adsorpsiyon kabiliyetini arttıran yeni reçineler üzerine çalışmalar da gerçekleştirilmektedir. Bunlardan, Chitosan (CCTS) 35,13 mg/g, Polyethylene styryl sulfonamide ise 25,57 mg/g ile en yüksek kapasiteye sahip reçinelerdendir Bor kazanımında membran yöntemleri seçildiğinde iyon değişimi ve ters osmoz (reverse osmosis) teknikleri kullanılmaktadır (Wang vd., 2014).

TÜRKİYE'DE DURUM

Ülkemizde bulunan en önemli elementlerden birisi olan borun üretimi sırasında oluşan katı ve çözelti fazdaki atıklarda bulunan lityum özellikle lityum iyon pillerinde kullanılmaktadır. 2016 yılı verilerine göre dünyada üretilen lityumun yaklaşık %35'si lityum iyon pillerinde kullanılmıştır. Piller dışında cam ve seramik malzemelerde (%32), yağlayıcılarda (%9), hava temizleme teknolojilerinde (%5), döküm sektöründe curuflaştırıcı toz olarak (%5), polimer üretiminde (%4), birincil alüminyum üretiminde (%1) ve diğer alanlarda (%5) kullanılmaktadır. Lityumun artan tüketiminden dolayı tüm kaynaklardan kazanımı önem arz etmektedir. Lityum

endüstriyel olarak lityum karbonat, lityum hidroksit, lityum klorür, lityum bromür ve bütil lityum olarak üretilmektedir (Swain, 2017).

Metall Bulletin'in 17.08.2018 tarihli verilerine göre pil üretiminde kullanılabilecek kalitede lityum karbonatın (Li_2CO_3, en az %99,5) kg fiyatı yaklaşık 100 TL, lityum hidroksitin (LiOH.H2O, en az %56,5) kg fiyatı ise 180 TL olarak verilmektedir [https://www.metalbulletin.com/LITHIUM-PRICES-UPDATE.html].

Ülkemizde son yıllarda; üniversiteler dışında, endüstriyel üretimi başlatabilmek adına, başta akümülatör üreten kuruluşlarda olmak üzere lityum iyon pilleri ile ilgili Ar-Ge faaliyeti olarak çalışmalar artmıştır. Bu çalışmalarda temel sorunların başında detayları yukarıda verilen lityum iyon pillerinde kullanılan hammaddelerde dışa bağımlılıktır.

Ülkemiz açısından lityum bileşiklerinin üretilmesi için bir yöntem geliştirilmesi hem yerli kaynaklar kullanılarak yeni bir teknoloji kazandırılması hem de lityum iyon pili teknolojisinin ülkemizde gelişmesini engelleyen yurt dışı hammadde bağımlılığının önüne geçilmesine olanak sağlayacağından önem arz etmektedir. Bununla birlikte; yine bor üretiminde oluşan katı ve atıklarda bulunan diğer elementlerin kazanılmasıyla ülkemizde katma değeri yüksek ürünlerin üretilmesi mümkün olacaktır. Ayrıca bor üretim atıklarında bulunan malzemelerden bir tanesi skandiyumdur (Sc). Skandiyum Avrupa Birliği Komisyonu tarafından her yıl yayınlanan kritik hammaddelerdendir. Uygulama alanları katı oksit yakıt pilleri (%90), roket ve otomobil endüstrisi için Sc-Al alaşımları (%9) ve diğerleridir (%1). Avrupa Birliği verilerine göre Avrupa'da üretimi olmayan skandiyum oksit (Sc_2O_3), 2010-2014 yılları arasında Çin (%66), Rusya (%26), Ukrayna (%7) ve Kazakistan'da (%1) 15 ton üretilmiştir (Sustainability ve Survey, 2017). Buna göre, Avrupa Birliği Komisyonu tarafından kritik malzeme olarak tanımlanan skandiyumun ülkemiz yerli ve milli teknolojisiyle üretilmesi büyük önem arz etmektedir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada bor içeren sistemlerden lityumun kazanılmasına yönelik çalışmalar incelenmiştir. Bunun ışığında ülkemiz bor cevherlerinin işlenmesi sırasında oluşan Kırka tinkal katı atığı ile sıvı atıklarda bulunan lityumun kazanılmasının önemi ortaya konulmuştur. Bu amaçla hammaddeden hareketle çözümlendirme ve solvent ekstraksiyon yöntemlerini kapsayan hidrometalurjik işlemler önerilmektedir. Böylelikle yüksek saflıkta ve konsantrasyonda lityum karbonatın üretilmesi mümkün olacaktır. Ayrıca hammaddelerin yapısında bulunması muhtemel çeşitli kritik hammaddelerin (örneğin skandiyum) değerlendirilme olanaklarının incelenmesi de önerilmektedir. Böylece yerli kaynaklar kullanılarak ülkemiz için çok değerli bor cevherlerinden artı bir değer yaratılmış, lityum değerlendirilmiş olacaktır. Bu sayede ülkemizde hammadde bakımından yurt dışına bağımlı olarak yürütülen lityum pil teknolojilerinin geliştirilmesi üzerine çalışmaların artması beklenmektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Belova, T. P. 2017. "Experimental studies in the sorptive extraction of boron and lithium from thermal waters". Journal of Volcanology and Seismology, *11*(2), 136–142.

Bian, S., Li, D., Gao, D., Peng, J., Dong, Y., Li, W. 2017. "Hydrometallurgical processing of lithium, potassium, and boron for the comprehensive utilization of Da Qaidam lake brine via natural evaporation and freezing". Hydrometallurgy, *173*(July), 80–83.

Büyükburç, A., Maraşlioğlu, D., Bilici, M. S. U., Köksal, G. 2006. "Extraction of lithium from boron clays by using natural and waste materials and statistical modelling to achieve cost reduction". Minerals Engineering, *19*(5), 515–517.

Kumar, J. R., Kim, C. J., Yoon, H. S., Kang, D. J., Lee, J. Y. 2015. "Recovery of boron and

separation of lithium from uyuni salar brine using 2,2, 4-trimethyl-1,3-pentanediol (TPD)". Journal of Korean Institute of Metals and Materials, *53*(8), 578–583.

Kumbhar, A. G., Venkateswaran, G., Kumar, C. S. 2005. "Boron removal from lithium pentaborate (Li2B10O 16 · 10H2O) solution using ion exchange resin". Separation Science and Technology, *40*(6), 1353–1369.

Meshram, P., Pandey, B. D., Mankhand, T. R. 2014. "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review". Hydrometallurgy, *150*, 192–208.

Mordoğan, H., Malayoğlu, C. H. U. 1995. "Bor Yatakları Killeri ve Güncel Göllerdeki Lityum Varlığı ve Değerlendirme Olanakları", *33*.

Sustainability, D., Survey, B. G. 2017. "*Study on the review of the list of Critical Raw Materials Non-critical Raw Materials Factsheets*".

Swain, B. 2017. "Recovery and recycling of lithium: A review". Separation and Purification Technology, *172*, 388–403.

Wang, B., Guo, X., Bai, P. 2014. "Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions - A review". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, *444*, 338–344.

Bir Bor Sahasının Rezervinin Belirlenmesinde Farklı Yöntemlerle Modellenmesinin Etkisi

The Effect of Different Modelling Techniques in Determining the Reserve of a Boron Site

A.Ataş[1 *], İ.C.Engin[2]

[1] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü

(*Ali ataş: ali.atas@etimaden.gov.tr)

[2] Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Madencilik faaliyetlerindeki risklerin azaltılması ve verimliliğin artırılması amacıyla maden yataklarının rezerv tespiti ve uzun süreli ocak planlamasında bilgisayarlı modelleme tekniği son yıllarda önemli bir yer edinmiştir.

Çalışmada, Vulcan madencilik yazılımı ile bir bor sahasının katı modeli oluşturulmuş, katı model oluşturulmasında kullanılan farklı yöntemlerin bor sahası için rezerv hesabına etkisi araştırılmıştır.

İlk olarak, topoğrafik ölçümümle elde edilen sayısal veriler sahanın 3 boyutlu topoğrafyası oluşturulmuştur. Daha sonra sahada yapılmış olan 71 adet sondaj verisi program veri tabanına aktarılmıştır. Sahanın rezervini hesaplamak için sondaj verileri kullanılarak sahanın 3 boyutlu katı modeli oluşturulmuştur. Katı modelleme esnasında farklı yöntemlerden saha için uygun olan ve piyasada en çok kullanılan, 'En Kesitlerden Katı Modelleme' ve 'Cevher Yüzeylerinden Katı Modelleme' yöntemlerinden katı modeller oluşturulmuş ve bu katı modellerin hacmi ile her yöntem için sahanının rezervi ayrı ayrı hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

Yapılan hesaplamalarda rezerv miktarını hacim olarak en fazla hesaplayan yöntemin "Cevher Yüzeylerinden Katı Modelleme" olduğu görülmüştür. Hesaplamalar sonucunda çıkan yöntemler kıyaslanmış ve bor sahasının özelliklerine uygun katı modelle yöntemi seçilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Bor, Katı Modelleme.

ABSTRACT

Computer mine modelling technique has become an important part of the determination of the mineral deposits and long-term mine planning in order to reduce the risks and increase the efficiency in mining operations in recent years.

In this study, a boron field was modelled by Vulcan mining software and its reserve was calculated. The effect of different methods used in the formation of solid model on the reserve account for boron area was investigated.

First of all, three dimensional topography of the field was formed by the numerical data obtained as a result of topographic measurements. After that, 71 drill data were transferred to the program database. Finally, a three dimensional solid model of the site was formed by using drilling data to calculate the site's reserve. . Based on the drilling data, ore-solid models were formed by two different methods, one of which was used in the study. Different volume calculation methods were compared and the appropriate method for the study area was selected.

In the calculations, it has been observed that the method that calculates the maximum amount of reserve amount is ac Solid Modeling from Ore Surfaces Yap. As a result of the calculations, the methods were compared and the method was chosen with the solid model which is suitable for the properties of boron area.

Keywords: Boron, Solid Model.

GİRİŞ

Ülkemizin madencilik sektöründeki en önemli madenlerinden biri olan bor cevherinin verimli ve sürdürülebilir bir şekilde üretilmesi, ülkemizin kalkınmasına olan katkılarıyla birlikte değerlendirildiğinde vazgeçilmez bir zorunluluktur. Bor Cevherinin verimli bir şekilde üretilebilmesi mevcut teknolojik olanaklarla bir üretim planlaması yapılarak mümkündür.

Teknoloji ile birlikte gelişen bilgisayar programlarının madencilik sektörüne katkıları büyük olmuştur. Bu gelişmelerin başında maden yataklarının 3 boyutlu modelleme sayesinde cevherin doğadaki konumu hakkında daha ayrıntılı ve daha kapsamlı bilgilere ulaşıla bilineceği gelmektedir. Özellikle yüzey modelleme ve katı modelleme işlemleri madencilik faaliyetleri ile uğraşan kişilere büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Katı modelin en büyük faydası maden yatağının sınırlarının net bir şekilde belirlenmesine olanak sağlamasıdır. Blok modelin elde edilmesi, yatağın 3 boyutlu analizinin yapılması, istenilen yönde kesit alabilme imkanı sağlanması, açık veya kapalı maden işletmesinin planlanmasında kolaylık sağlaması, ocak sınırlarının belirlenmesi v.b. planlama aşamalarında yardımcı olabileceği diğer işlemler olarak sıralanabilir(Özdemir, 2013).

Belirli bir yöreye özgü olan ve en azından bir koordinat ile ifade edilen değişkenler, yöresel değişkenler olarak tanımlanır. Maden sahalarında yöresel değişkenin aldığı değerler o sahada yapılan sondajlar ile belirlenmiş noktalarda bilinir, diğer noktalarda ki bilinmeyen değerleri hesaplamak gerekir. Bilinmeyen bir değerin hesaplanması, sondajlar ile elde edilen değerler yardımıyla yapılır ve işlem kestirim olarak adlandırılır. Genel kestirim problemi içinde, yöresel değişkenlerin uzaklığa bağlı değişimleri basit bir fonksiyonel gösterimle ifade edilemeyecek kadar karmaşık ve düzensizdir (Mert, 2010). Ancak jeoistatistiksel yöntem ile bu problemi çözmek mümkündür. Jeoistatistik, belli bir gözlem alanı içerisinde belirli bir yapıya sahip gözlemi bulunmayan yöresel değişkenler ile gözlemi bulunan değişkenler arasında konumlarına göre interpolasyon yaparak değişkenlerin tahmin edilmesini sağlar (Keskiner, 2008).

Dünya bor rezervinin yüzde 74 ü ülkemizde, üretiminin ise yüzde seksene yakını Türkiye ve ABD yapmaktadır. Türkiye'de; kolemanit, üleksit, tinkal mineralleri ocaklardan çıkarılmakta ve bunlardan; borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, sodyum perborat monohidrat ve susuz boraks ticari ürünler olarak üretilmekte, üretimin büyük bir bölümü ihraç edilmektedir. Ülkemizde bor cevherinin üretimi ve pazarlaması Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından devlet eliyle yürütülmektedir. En son 2018 verilerine göre ülkemizin net bor ihracatı 1 milyar dolara yaklaşmaktadır(Eti Maden 2018).

YÖNTEMLER

Bu çalışma kapsamında 1981 yılından bu yana açık ocak üretim yöntemi ile çalışmakta olan bir bor sahasının Vulcan Madencilik Programı kullanarak, sahaya ait 71 adet sondaj ve sayısal topoğrafya verilerinin değerlendirilmiş yorumlanarak program veri tabanına aktarılmıştır. Bor sahasındaki cevher katı modelini oluşturmak için farklı katı modelleme yöntemlerinden uygun olan teknik seçilmeye çalışılmıştır.

Cevher Yatağının Katı Modellenmesi

Cevher rezervinin ve sınırlarının belirlenebilmesi için mevcut cevherin sondaj verileri kullanılarak katı model haline getirilmesi gerekmektedir. Katı modeller aynı zamanda cevher rezervini vermektedir. Cevher yatağının katı modellemesi yapılırken farklı madencilik programlarında farklı yöntemler mevcuttur, bunlardan sahanın yapısına göre en uygun olanı seçilmelidir. Katı modelleme işleminde kullanılacak olan modelleme yönteminin seçiminde, maden yatağında bulunan cevherin tipik özellikleri, sondaj planları, cevherin yataklanma türü, saha jeolojisi, tenör dağılımı gibi birçok parametre göz önünde bulundurulmalıdır.

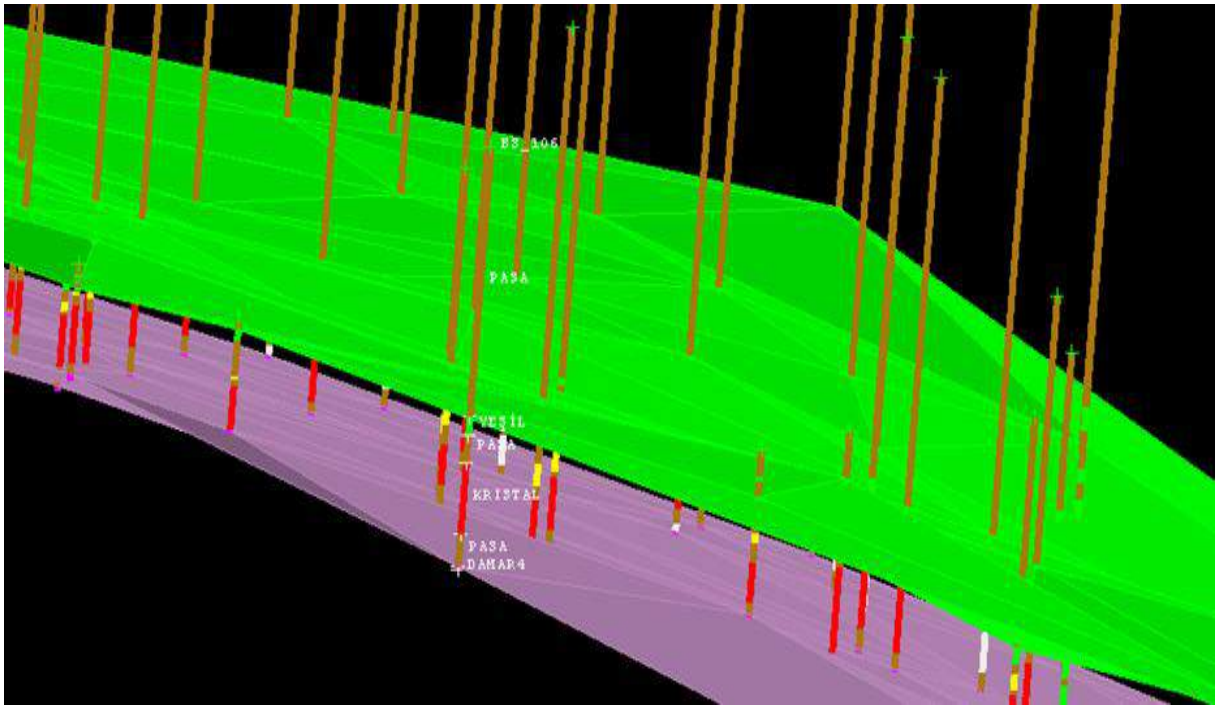
Enkesitten noktaya katı modelleme

Enkesitten noktaya katı modelleme yöntemi, cevher sınırlarının azalarak sonlandığı durumlarda kullanılmaktadır. Bu yöntemde enkesite paralel, cevherin bittiği lokasyonda bir nokta belirlenir, en kesit ve bu nokta arası program yardımı ile katı modellenir.

Enkesitten noktaya katı modelleme yöntemi çok kullanılmayan ve kullanımı tavsiye edilmeyen bir yöntemdir. Genelde modellenecek yatağın küçük boyutlu olması halinde kullanılmaktadır.

Yüzeyler Arası Katı Modelleme Yöntemi

Yüzeyler arası katı modelleme yöntemi, cevher yatağının sınırlarını belirleyen iki yüzeyin Şekil 1.1. de görüldüğü gibi (üst ve alt) 3 boyutlu olarak modellenmesi ve bu yüzeylerin arasının doldurularak katı modelin elde edilmesi prensibinden oluşmaktadır.



Şekil 1.1 Yüzeyler arası katı modelleme yöntemi

Damar yüzeylerinin modellenmesi işleminde madencilik programı bünyesinde farklı yöntemler bulunmaktadır. Katı modelleme de yüzeyleri oluşturabilmek için, üçgenleme, ters uzaklık ve en yakın komşu kestirim teknikleri kullanabilmektedir. Çalışmada damar yüzeylerini modellemek amacıyla tercihen üçgenleme yöntemi kullanılmıştır.

En Kesitlerden Katı Modelleme Yöntemi

Kesitlerden katı modelleme yönteminde, sahada cevher olduğu bilinen, sondajların olduğu topoğrafya boyunca belli bir doğrultuda ve düzlemde en kesitler alınır. Alınan en kesitler sayısallaştırılarak sırayla seçilimi yapılır ve katı modeli oluşturulur. Bu yöntem de en kesitlerin çizilmesi ve sınırlarının belirlenmesi işi uygulayıcının saha bilgisi ve becerisini gerektirmektedir.

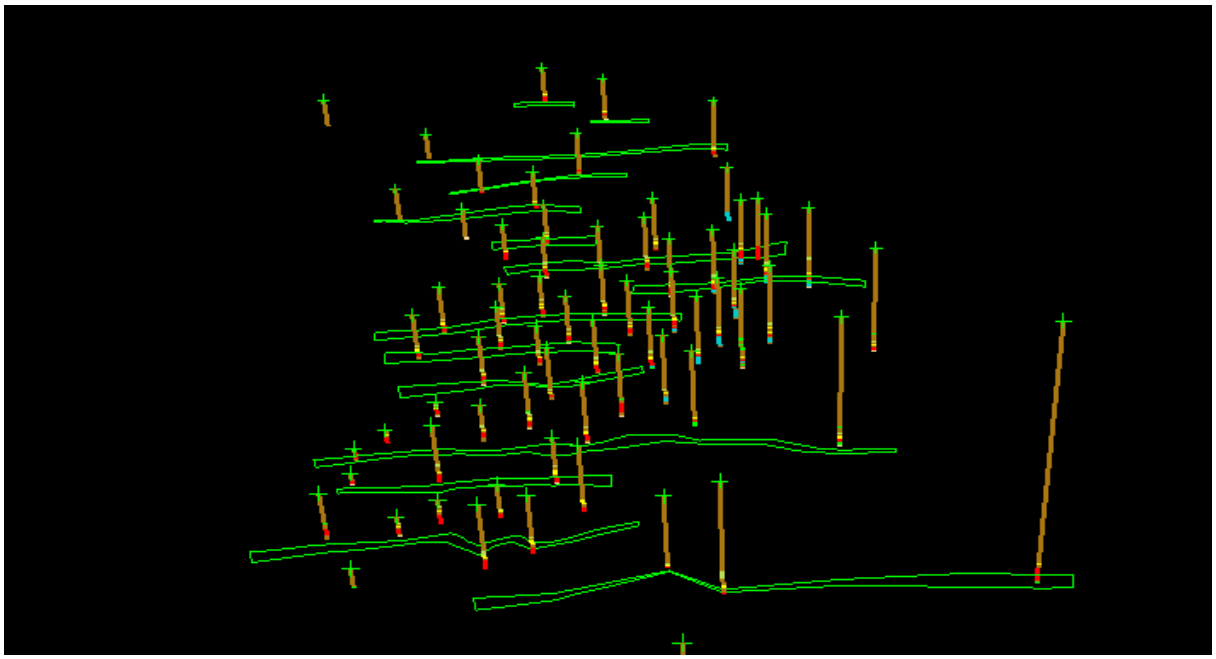
Enkesitlerden katı modelleme yöntemi topoğrafyası düz olan ve aynı kotlarda devam eden sahalarda kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra arazide yapılan sondajların mümkün olduğu kadar aynı düzlem üzerinde olması maden yatağının bu yöntemle katı modellenmesinde oldukça iyi performans sonuçları vermektedir.

Klasik kesit almaişlemi esnasında, ekrana sondajların jeolojik verilerini içeren formasyonlarını belli olacak şekilde üç boyutlu görüntüsü getirilir. İstenilen doğrultu ve yönde kesit güzargahı belirlenir. Klasik yöntemde olduğu gibi kesitler arası mesafe ve kesit etki değerleri elle ya da otomatik olarak belirlenir. Ekrandaki sondaj görüntülerine cevher giriş ve çıkış noktaları referans alınarak cevheri o kesit için temsil eden sınırı Şekil 1.2'de görüldüğü gibi çizilir.



Şekil 1.2 Kesit alma işlemi.

Cevher sınırları çizilirken inisiyatif alınarak cevher giriş ve çıkış noktaları, faylar ile bir önceki ve sonraki kesitler görüntülenerek, sondaj verilerini destekleyecek bilgilerden de faydalanılması gereklidir. Kesit alma işlemi Şekil 1.3'de ki gibi cevher yatağı boyunca devam ettirilir.



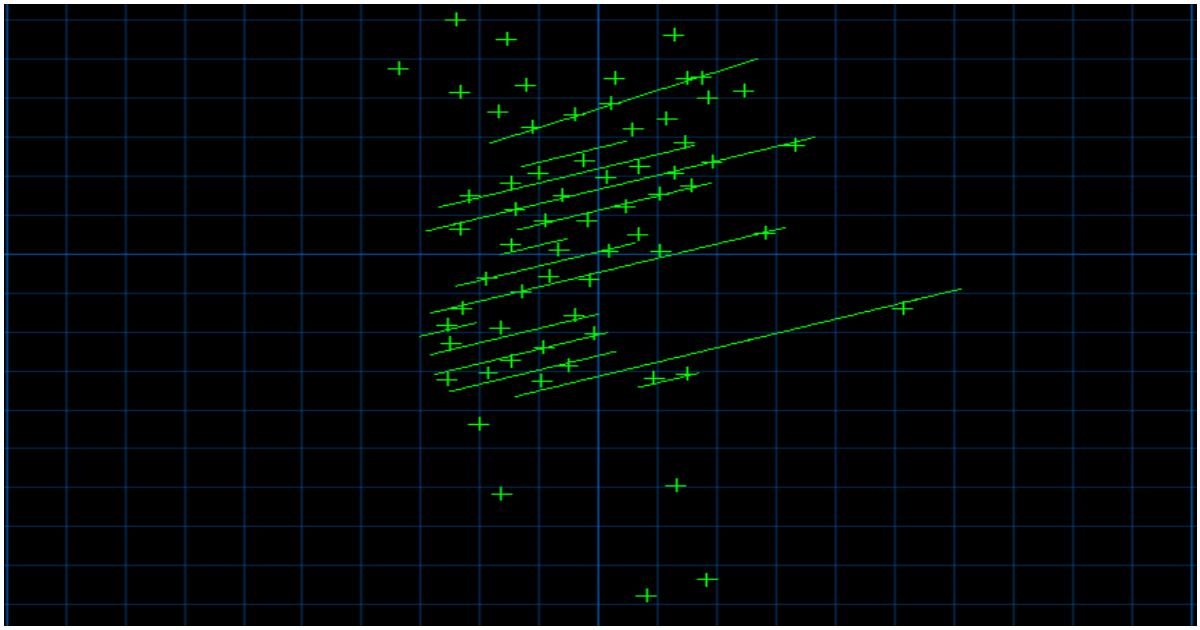
Şekil 1.3 Hat boyunca kesitlerin görünümü.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Katı modelleme yönteminin seçimi doğru bir üretim planlaması için çok önemlidir. Yapılacak olan üretim planlaması sonucunda elde edilecek olan rezerv örtü kazı oranına direkt etki etmekle birlikte ocağın ekonomik değerini ve sürdürülebilinirliğini de belirlemektedir. Çalışmada literatürde en çok kullanılan ve sedimanter yapıya sahip olan çalışma sahası için en uygun olduğu düşünülen, 'Kesitlerden Katı Model' ile 'Yüzeyler Arası Katı Model' oluşturma teknikleri karşılaştırılmıştır.

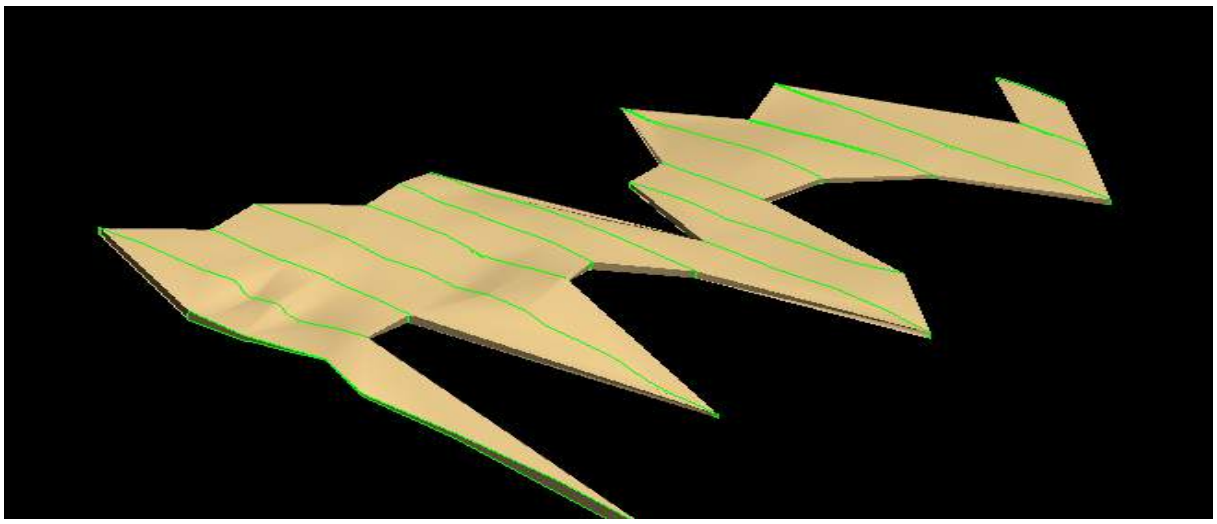
Katı Modelleme Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Sahada Şekil 1.4'de görüldüğü gibi sondaj bulunmayan fakat cevher olduğu tahmin edilen bölgelerin varlığı söylenebilir.



Şekil 1.4 Saha sondajlarının görünümü.

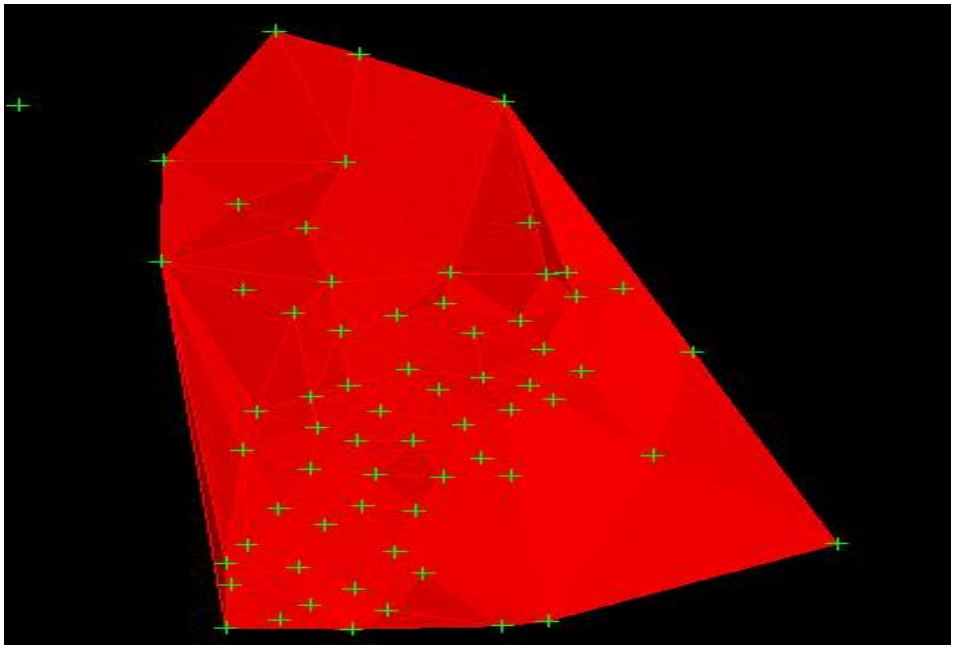
En kesitten katı modelleme yönteminde bazı bölgelerde sondajların bulunmamasından dolayı cevher olduğu düşünülmekte fakat kesiti alınamamakta ve modellenmesi yapılamamaktadır. Bunun için kesit alınarak yapılan modelleme işleminde modelin tüm cevher sahasını temsil etmediği düşünülmektedir Şekil 1.5.



Şekil 1.5 En kesitten katı modelleme yöntemi ile modellenmiş katı model.

Bu sorunun, sondajların olmadığı bölgelerde hayali sondajlar olduğu varsayılarak ya da kesit aralıkları arttırılarak çözülebileceği düşünülebilir. Ancak sondaj bulunmayan bölgelerin uzaklığı mevcut sondajların kendi arasındaki mesafelerinden çok daha fazla olduğu için sağlıklı sonuçlar vermeyecektir. Bu sondaj planlamalarının rezerv hesaplamalarında çok önemli bir yere sahip olduğunu göstermektedir.

Yüzeyler arası katı modelleme tekniğinde ise modellenecek bor cevherinin bulunduğu bütün sondajlar kullanılarak cevher alt ve üst yüzeyleri Şekil 1.5' de görüldüğü gibi modellenir ve bütün saha temsil edilmiş olunur. Bu tekniğin eksikliği ise; rezerv sınırlarının sondajların son bulduğu noktaya kadar hesaplanabilmesi ve sondajların arasındaki antiklinal, senklinallerin ve fayların hesaba alınamamasıdır.



Şekil 1.5 Yüzeyler arası katı modelleme yöntemi ile modellenmiş katı model.

Yapılan bu çalışmada görüldüğü gibi; mevcut ocak sondajları belirli bir düzen içinde olmadığı için alınan en kesitlerin de belli bir düzeni yoktur. Bu durum, en kesitten katı modelin istenilen bir şekilde oluşmamasına bor cevherinin olduğu düşünülen bölgelerin modellenememesine neden olur. Yüzeyler arası katı modellemede ise Şekil 1.5. de olduğu gibi sahanın tamamı modellenmiştir.

Çizelge 1 de görüldüğü gibi en kesitten katı modelleme tekniğinin daha fazla üçgen ve nokta referans alarak katı model oluşturması hassas hesaplamalar için daha uygundur

Çizelge 1. Yüzey modelleme parametreleri

Kullanılan Teknik	**Üçgen sayısı**	**Nokta Sayısı**	**Hacim(m^3)**
Yüzeyler Arası Katı Modelleme	**112**	**62**	**5 175 088,997**
En Kesitten Katı Modelleme	**636**	**320**	**4 178 703,250**

Fakat en kesitten katı model tekniğinin sondaj planın düzenli olmaması ve sondajların seyrek olmasından dolayı çalışma sahası katı modelleme işlemi için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Yüzeyler arası katı model tekniğinin bor cevherin yapısı ve bölge jeolojisi göz önünde bulundurulduğunda eksikliklerine rağmen daha sağlıklı sonuçlar verdiği saptanmıştır. Özellikle yöntemin kullanılmasındaki diğer bir etken ise bor sahalarında saha jeolojisinde herhangi bir fay hattına ve antikinal ve senklinallere rastlanmamasıdır.

SONUÇLAR

Çalışmada katı modelleme tekniklerinin hacim/rezerv hesabına etkisi irdelenmektedir. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiği zaman üçgen sayıları, nokta sayıları ve rezerv hesaplamalarında farklılıklar olduğu görülmektedir. Yöntemlerin farklı rezerv sonuçları vermesi, ufak hataların ve sapmaların ciddi sonuçlar ve maliyetler ortaya çıkardığı bor madenciliği sektörü düşünüldüğünde rezerv hesaplama işleminde seçilecek yöntem ve tekniğin önemini ortaya koymaktadır. Yapılan çalışmaların sonucunda saha yapısal jeolojisinin elverişli olması, sondaj planlarının düzenli olmaması ve sedimanter bir yapıya sahip olan bor cevheri için daha uygunluğundan dolayı yüzeyler arası katı model oluşturma yönteminin diğer yöntemlere göre daha sağlıklı sonuçlar verebileceği düşünülmektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Açan, H. (2013). Bir Demir Sahasının Surpac Madencilik Entegre Yazılımı İle Değerlendirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. 184 s.

KESKİNER, A. D., 2008. Farklı Olasılıklı Yağış ve Sıcaklıkların CBS Ortamında Haritalanmasında Uygun Yöntem Belirlenmesi ve M. TURC Yüzey Akış Haritasının Geliştirilmesi: Seyhan Havzası Örneği. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, s. 100.

LEE, D. T.; PREPARATA, F. P., 1984. Computational Geometry - A Survey, IEEE Transactions On Computers, Vol c-33, No. 12

MERT, B.A., 2010. Afşin-Elbistan Kömür Havzasındaki Madencilik Faaliyetlerinde Coğrafi Bilgi Sistemleri ile Küresel Konumlama Sistemlerinin Kullanım Olanaklarının Araştırılması. Çukurova Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana, 323 s.

Özdemir, A.(2013). Yüzey Modelleme Teknikleri Ve Kömür Yatağına Uygulanması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. 39 s.

KESKİNER, A. D., 2008. Farklı Olasılıklı Yağış ve Sıcaklıkların CBS Ortamında Haritalanmasında Uygun Yöntem Belirlenmesi ve M. TURC Yüzey Akış Haritasının Geliştirilmesi: Seyhan Havzası Örneği. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, s. 100.

http://www.netcad.com.tr//netpromine, 16.02.2018

http://www.etimaden.gov.tr//, 16.02.2018

Kitosan ve Kitosan Bazlı Sorbentler ile Borik Asit Çözeltisinden Sülfat Adsorpsiyonu

Fatih KAYA[1] ve Ahmet ÖZER[2]

[1]fatihkaya@firat.edu.tr

[2]aozer@firat.edu.tr

ÖZET

Kolemanit cevheri ve sülfürik asit arasındaki reaksiyon gereğince borik asit üretimi yapılan proseslerde, yan reaksiyonların etkisi ile çözelti ortamında çeşitli sülfat tuzları (SO_4^{2-}) safsızlık unsuru olarak teşekkül etmektedir. Bu sebeple, sunulan çalışmada doygun borik asit çözeltisi ortamından sülfat iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile giderimi baz alınmıştır. Ülkemizde ticari ölçekli üretimi mevcut olan kitosan ve kitosan/bentonit biyokompoziti adsorbent olarak kullanılmıştır. Sentetik çözeltilerin kullanıldığı deneylerde temas süresi ve ortam pH'sı gibi parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiş ve tüm adsorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her iki adsorbent türü için de pH < 5.5 ve denge süresi olarak 10 dk optimum şartlar olarak tespit edilmiştir. Bu şartlar altnda kitosan/bentonit biyokompoziti için adsorbent kapasitesi 91 mg/g, kitosan için adsorbent kapasitesi ise 130 mg/g olarak hesaplanmıştır. Fakat saf kitosanın (herhangi bir modifikasyona tabi tutulmamış), yüksek adsorbent kapasitesi göstermesine rağmen çözelti ortamındaki kararsız davranışları nedeni ile adsorbent olarak kullanımının uygun olmadığı kanaatine varılmıştır.

ABSTRACT

In the processes of boric acid production, according to the reaction between colemanite ore and sulfuric acid, various sulphate salts (SO_4^{2-}) are formed with the effect of side reactions. Therefore, this study was based on the removal of sulfate ions from saturated boric acid solution by adsorption method. Chitosan and chitosan / bentonite biocomposite commercially available in our country are selected as adsorbent. In experiments using synthetic solutions, the effects of contact time and ambient pH were investigated on adsorption efficiency and all experiments were performed at room temperature. For both adsorbent species, pH <5.5 and 10 min as equilibrium time were determined as optimum conditions. Under these conditions the adsorbent capacities were calculated as 130 mg/g for chitosan and 91 mg/g for chitosan / bentonite biocomposite. Although pure chitosan (non-modification) has high adsorbent capacity, it is concluded that it is not suitable as an adsorbent due to its unstable behavior in the solution environment.

GİRİŞ

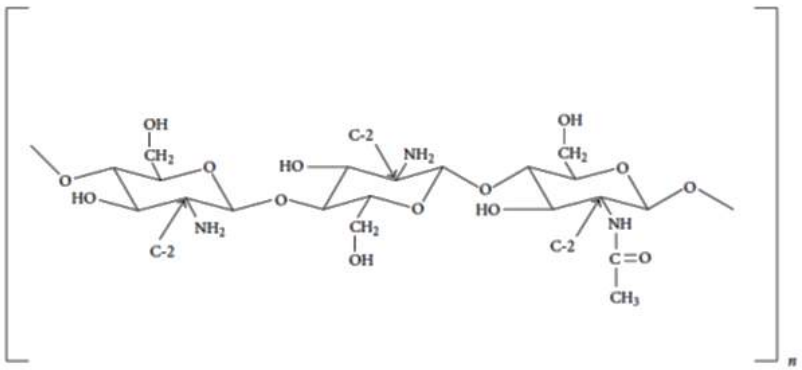
Türkiye'de borik asit üretimi, ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne bağlı Bandırma ve Emet Bor İşletmelerinde kolemanit ve sülfürik asit arasındaki reaksiyon gereğince yapılmaktadır. Ucuzluğu ve kazandırdığı ek avantajlar nedeni ile reaktan olarak tercih edilen sülfürik asit Bandırma Fabrikalarında üretilmektedir. Yani, proses hammadde yönünden dışa bağımlı değildir. Ancak, proseste kullanılan kolemanit cevherinin kil ve kalsit gibi bir takım yan mineralleri de içeriyor oluşu reaktörde bazı yan reaksiyonların ve yan ürünlerin oluşmasına sebebiyet vermektedir. Oluşan bu yan ürünlerin ise neredeyse tamamı $MgSO_4$ gibi çözünebilen sülfat tuzları ve $CaSO_4$ gibi çözünemeyen sülfat tuzları formundadır. Çözünemeyen sülfat tuzları reaktör içerisinde çökmekte ve filtrelenerek borik asit çözeltisi ortamında uzaklaştırılmaktadır. Fakat çözünebilen sülfat tuzlarının prosesten uzaklaştırılması kolay bir

süreç olmadığı için, bu bileşikler borik asit çözeltisinde ve nihai ürün borik asit kristallerinde sülfat kirliliği olarak belirmektedir.

Sülfat kirliliği, borik asit üretiminde karşılaşılan en önemli problemlerden birisidir. Sülfat tuzları reaksiyon ortamına geçtikten sonra ise alınacak olan tedbirler sınırlıdır. Çözelti ortamında sülfat konsantrasyonunun yükselmesinin önlenmesi bu tedbirlerden biridir (Bulutçu vd., 2008; Kalafatoğlu vd., 2000; Bertocci vd., 1992). İyon değişimi, adsorpsiyon yada membran filtrasyon gibi operasyonlar ile çözelti ortamındaki sülfat konsantrasyonu kontrol altına alınabilir yada yükselmesi önlenebilir. Bu bağlamda yapılmış olan birkaç çalışma mevcuttur. Ancak bu çalışmalarda da doğrudan sülfat anyonu üzerine değil Mg ve Ca katyonlarının uzaklaştırılması üzerine yoğunlaşılmıştır.

Kalafatoğlu ve ark (2000) yapmış oldukları çalışmada, borik asit kristalizasyonu sürecinde jips ($CaSO_4.2H_20$) kristallenmesinin önüne geçmek için, katyon selektif reçineler ile Ca gidererek jips doygunluk derişiminin altına inmeye çalışmışlardır. 90 ^oC işletme şartlarında 75 cm uzunluğunda, 175 ml reçine yatağı kapasitesinde ve doygun borik asit çözeltisi ortamında kolon usulü ile gerçekleştirilen deneylerde sorbent olarak katyonik rejenaratif amberlite 200C reçinesi kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucu ortamdaki katyonik safsızlıkların verimli bir şekilde giderildiği ve reçinenin seçimli olarak Ca giderdiği kanaatine varılmıştır. Özmetin ve ark (2009) tarafından yapılan amberlite IR-120 kuvvetli katyonik reçinenin kullanıldığı bir diğer çalışmada yine benzer olarak Ca giderimi baz alınmıştır. Yaklaşık 600 ppm $CaCO_3$ içeren sentetik doygun borik asit çözeltisi ile kesikli proseste yapılan deneyler sonucu oda sıcaklığında, pH 1.5 da, 24.7 g/l sorbent dozajında ve 20 dakikalık denge süresinde yaklaşık % 99 giderim verimine ulaşılmıştır.

Anlaşılacağı üzere bu alanda yapılan çalışmalar genellikle safsızlık unsuru bileşiğin katyonik kökü üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada ise, doğrudan sülfat giderimi baz alınmış ve sorbent olarak kitosan ve kitosan bazlı materyaller kullanılmıştır. Kitosan, yapısında bulundurduğu amin grupları ($-NH_2$) sayesinde sülfat (SO_4^{2-}) gibi anyonik karakterli kirlilikleri uzaklaştırmada etkin bir sorbent olarak kullanılabilmektedir.



Şekil 1. Kitosanın yapısı

Kitosan, kitinin alkali deasetilasyonu ile elde edilen çok yönlü bir biyopolimer türevidir. Kitosan doğası gereği film, fiber ve hidrojel oluşturma, biyobozunurluk, non-toksik, antifungal, antibakteriyel, antiviral ve antiasit gibi bazı değerli özelliklere sahiptir. Bu üstün özellikleri sayesinde kitosan tıp, atık su işleme, gıda, tarım, tekstil, kağıt ve kozmetik gibi bir çok alanda kullanılabilmektedir. Kitosan asidik çözeltilerde çözündüğü zaman viskoz bir çözelti verir (Chattopadhyay ve Inamdar, 2010). Kitosanın bu çalışmada sorbent olarak seçilmesinin bir diğer önemli sebebi ise Türkiye'de ticari olarak üretilebiliyor olmasıdır.

YÖNTEMLER

Materyal temini: Deneylerde kullanılan kitosan ve bentonit ticari saflıkta olup, kitosan Adaga Gıda ve Dan. A.Ş. den bentonit ise Karakaya Bentonit San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir.

Sorbent olarak ticari kitosanın kullanımı: Deasetilasyon derecesi (DD) % 80-85 aralığında olan ticari kitosan sorbent olarak kullanılmadan önce saf su ile nötr pH değerine erişene kadar periyodik olarak yıkanmıştır. Yıkama suyuna her defasında birkaç damla seyreltik HCI damlatılmış ve bu suretle yıkama etkinliği artırılmıştır.

Sorbent olarak biyokompozit sentezi: Kompozit sentezinde Mbakop ve ark. (2016) ile Darder ve ark. (2003) tarafından önerilen metotlar dikkate alınmıştır.

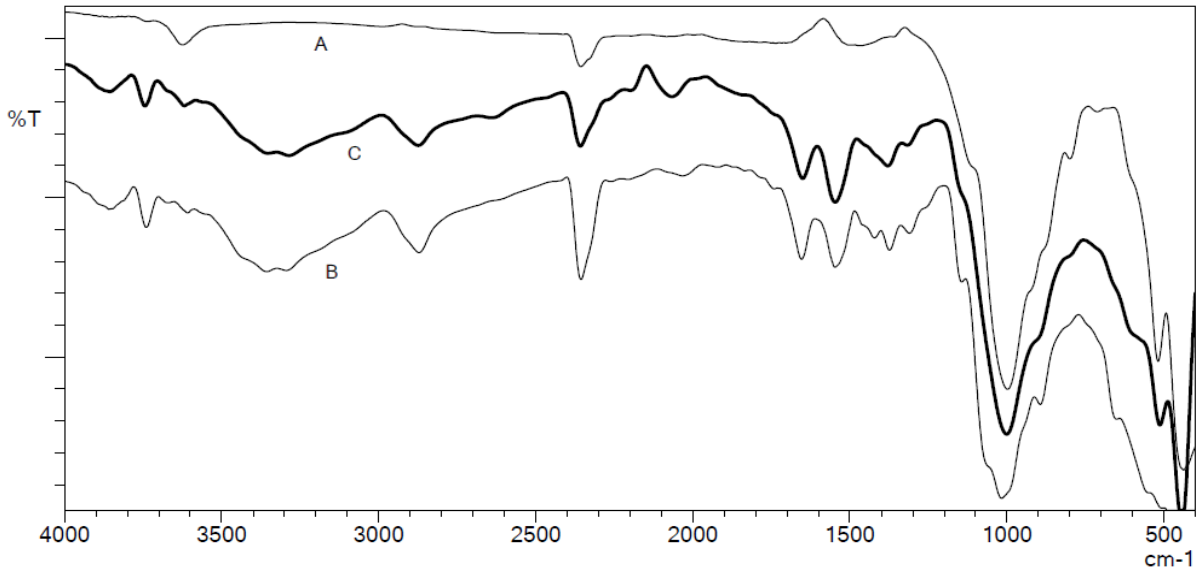
Deasetilasyon derecesi (DD) % 80-85 aralığında olan 4 g ticari kitosan 400 ml % 1'lik (v/v) asetik asit çözeltisinde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 1 gece boyunca çözündürülmüştür. Başka bir kapta 200 ml su içerisinde % 1'lik (w/v) sodyum bentonit dispersiyonu hazırlanmıştır. Bentonit dispersiyonu mekanik karıştırıcıya yerleştirildikten sonra kitosan çözeltisi bentonit dispersiyonu üzerine yavaşça ilave edilmiştir. Oluşan emülsiyon ortamı yaklaşık 900 rpm de ve 50 ^{o}C sıcaklıkta en az 12 saat karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda yoğun bir kıvam alan çözelti ortamı petri kaplarına dökülerek yine 50 ^{o}C de kurutulmuştur. Son olarak alkali çözelti ile 1 saat muamele edilerek asit fazlası giderilen numuneler tekrar saf su ile yıkanıp kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Karakterizasyon teknikleri: Sorbent olarak kullanılan kitosan ve kitosan/bentonit biyokompozitinin fonksiyonel grupları FTIR-ATR ile yüzey özellikleri ise SEM-EDX ile tespit edilmiştir. Sorbentlerin, adsorpsiyon çözeltisi ortamındaki davranışları ise TOC (toplam organik karbon) analizi ile takip edilmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri: Adsorpsiyon çalışmaları sentetik doygun borik asit çözeltisi ortamında kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığındaki doygun borik asit çözeltisine 1000 ppm sülfat konsantrasyonuna tekabül edecek miktarda saf $MgSO_4$ eklenerek sülfat safsızlığı oluşturulmuştur. Hazırlanan bu stok çözeltiden belirli bir miktar alınarak kitosanın kullanıldığı deneylerde 5 g/L adsorbent dozajında biyokompozitin kullanıldığı deneylerde ise 3 g/L adsorbent dozajında ve 500 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı pH ve temas sürelerinde gerçekleştirilen deneyler sonucu ortamdan alınan numuneler filtrelendikten yada santrifüjlendikten sonra ortamın sülfat konsantrasyonu ASTM D 516 standart test metoduna göre türbidimetrik olarak tayin edilmiştir.

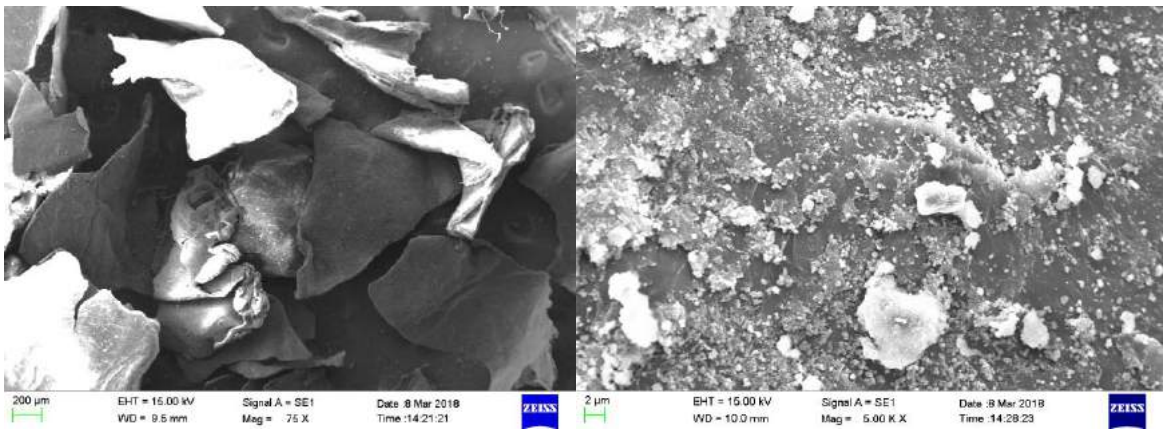
BULGULAR VE TARTIŞMA

Kitosan ve kitosan/bentonit biyokompozitinin karakterizasyonu: Sorbent olarak kullanılan kitosan ve kitosan/bentonit biyokompozitinin FTIR-ATR spektrumu alınmadan önce tüm numuneler sabit tartıma gelene kadar 55 ^{o}C da ki etüvde kurutulmuştur.

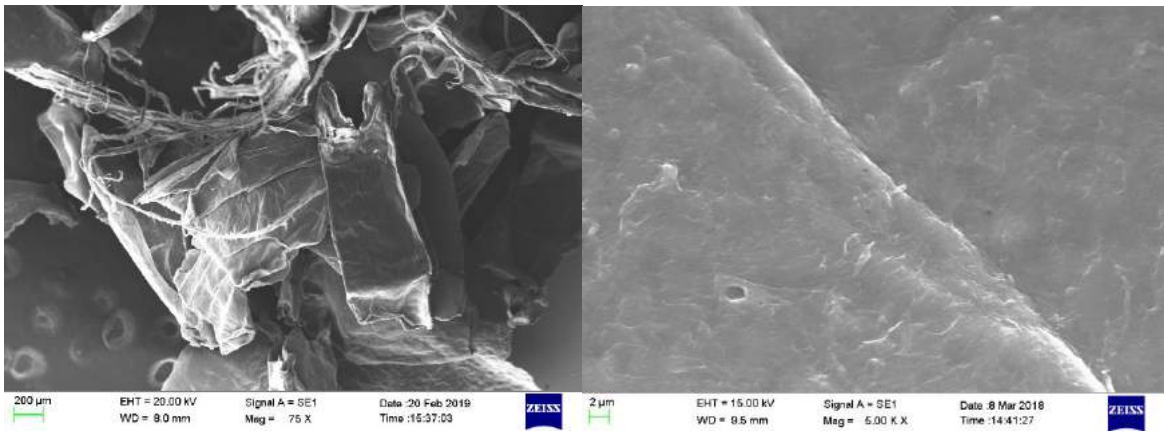


Şekil 2. Sorbentlere ait FTIR-ATR spektrumları (A-Ticari bentonit B-Ticari kitosan C-Kitosan/bentonit biyokompoziti)

Kitosan, molekül yapısında bulunan hidroksil, amin ve amid grupları ile karakterize edilir. Yukarıdaki IR spektrumu incelendiğinde, kitosanı karakterize eden primer amin ($-NH_2$) gruplarına ait pikler 3300-3360 cm^{-1} aralığında çift bant olarak görülmektedir. Ayrıca bu aralık –OH soğurmasının görüldüğü yerin aynıdır. Bu bölgedeki ikili bandın geniş olmasının sebebi yapıdaki hidrojen bağlarının yaygın olmasından kaynaklanmaktadır. 2890 cm^{-1} da görülen pik C-H gerilimine, 2355 cm^{-1} de görülen diğer şiddetli pik ise CO_2 ye aittir. Kitosanı karakterize eden diğer bir fonksiyonel grup olan sekonder amid grubu (-CONH-) ise 1650 cm^{-1} de görülmektedir. 1545 cm^{-1} bandında görülen pik ise protonlanmış amin grubunu (NH_3 gibi) temsil etmektedir. 600-1400 cm^{-1} dalga sayısı aralığı parmak izi bölgesi olup C-C, C-O ve C-N gruplarına ait çeşitli fonksiyonel grupları temsil etmektedir. Bentonitin IR spektrumu incelendiğinde 3622 cm^{-1} de görülen pikin Al-OH ve Si-OH gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir. 1030 cm^{-1} bandında görülen pik ise Si-O gerilme titreşimine aittir. Son olarak sentezlenen biyokompozitin kitosan ve bentonite ait tüm karakteristik pikleri taşıdığı görülmektedir. Sentezlenen biyokompozitin 1545 cm^{-1} bandında protonlanmış amin piki (NH_3 gibi) göstermesi, kil yüzeyindeki negatif yüklü bölgeler ile interaksiyona girmediğinin bir göstergesi olabilir. Sonuç olarak elde edilen spektrum kitosanı ve biyokompoziti karakterize eden grupları tanımlamakla birlikte literatür ile de uyum içerisindedir. (Chattopadhyay and Ianmdar, 2010; Silva vd., 2012; Cho vd., 2000).



a)75K b) 5000 K



c)75 K d) 5000 K

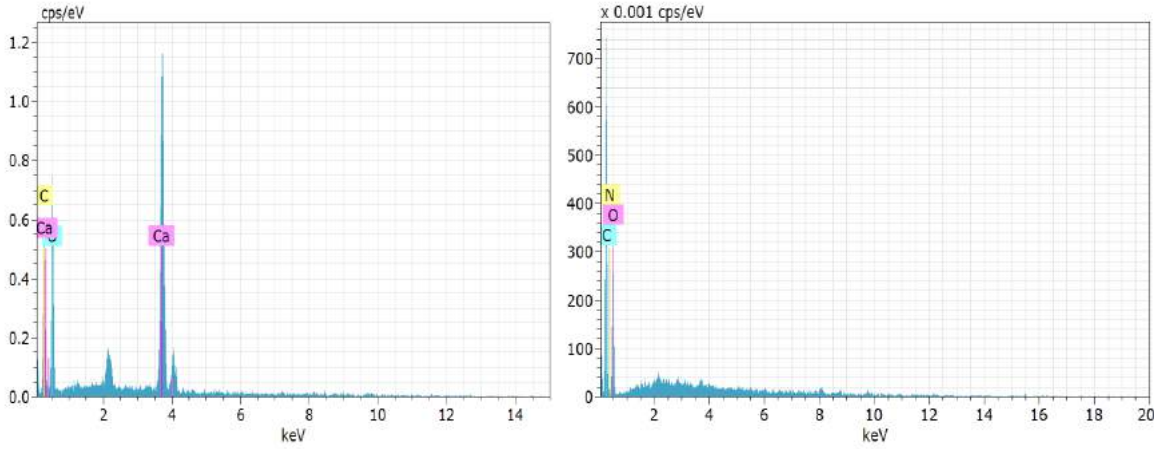
Şekil 3. Ticari kitosana ait SEM görüntüleri (a ve b: ön yıkamaya tabi tutulmamış saf ticari kitosan, c ve d: ön yıkamaya tabi tutulmuş saf ticari kitosan)

Yukarıdaki SEM görüntüleri incelendiğinde kitosanın gözenekli olmayan bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Kitosan yüzeyinde yoğun olarak görülen beyaz parçacıkların ise,

EDX analizine göre, Ca minerali olduğu düşünülmektedir. Kitosan da Ca ve Mg gibi minerallere rastlamak şaşırtıcı değildir. Kitin ve kitinin hammaddesi olan karides gibi deniz kabuklularının mineral anilizi yapıldığında bu materyallerde Ca başta olmak üzere Mg, Na ve K gibi minerallere sıklıkla rastlanmaktadır. Kitin üretim prosesinde de-mineralizasyon adımı uygulansa da ortamda hala Ca gibi minerallerin kalması doğaldır.

Seyreltik HCI çözeltisi ile ön yıkama işlemine tabi tutulmuş kitosan örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde ise yüzeyde neredeyse hiç Ca olmadığı net bir şekilde anlaşılmaktadır. Seyreltik HCI ile yıkanan kitosanda yapılan EDX analizi de yüzeyde Ca minerali olmadığını doğrulamaktadır. Çünkü HCI ile yıkama işlemi, kitosan için ilave bir de-mineralizasyon adımıdır. Böylece yüzeydeki Ca, Mg ve Na gibi mineraller aşağıdaki reaksiyon mekanizması gereği çözünür formda kitosan yüzeyinden uzaklaşacaktır.

$$Ca^{2+} + 2CI^{-} \rightarrow CaCI_{2(çöz)}$$

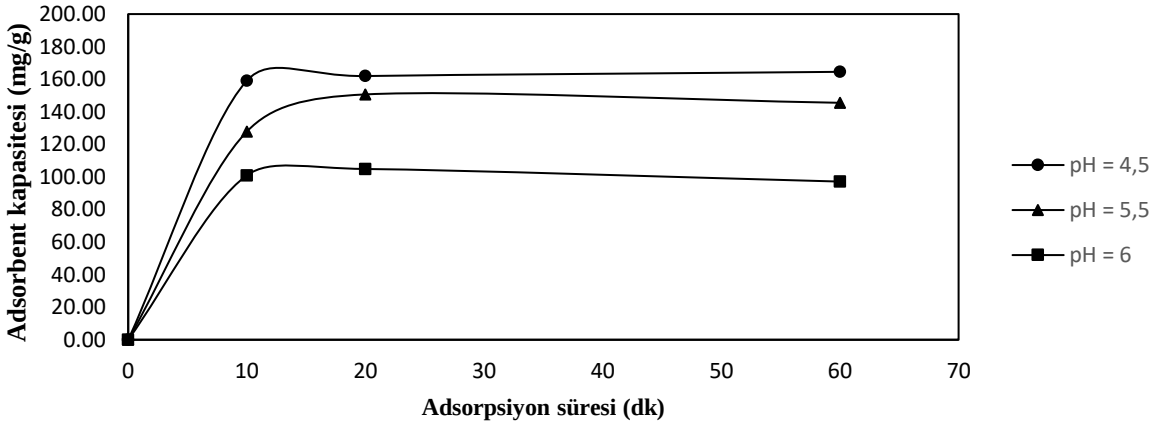


a) ön yıkama yapılmamış kitosan b) ön yıkama yapılmış kitosan

Şekil 4. Ticari kitosan örneklerine ait EDX grafikleri

Şekil 4 deki EDX analizine göre ticari kitosanın ağırlıkça % 50'sinin C, % 45'inin O ve % 5'inin se N dan ibaret olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon deney sonuçları: Kesikli proseste ve oda sıcaklığında yaklaşık 1000 ppm SO_4^{2-} içeren sentetik doygun borik asit çözeltisi ortamında gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarına ait grafiksel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

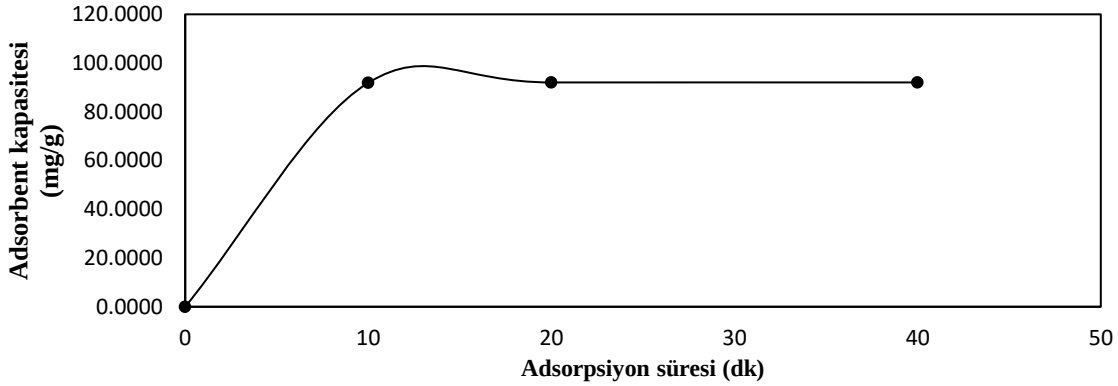


Şekil 5. Saf ticari kitosanın sorbent olarak kullanıldığı durumda adsorbent kapasitesine temas süresi ve pH'nın etkisi (sorbent dozajı 5 g/L)

Yukarıdaki grafikten de anlaşılacağı üzere yüksek pH değerleri sülfat adsorpsiyon verimini negatif yönde etkilemiştir. pH 5.5 den sonra, sorbentin sülfat giderme kapasitesi ciddi

oranda düşmüştür. Bu durumu amin (-NH_2) gruplarının protonlanması ile açıklamak mümkündür. pH 5.5 ve altındaki tüm asidik bölgelerde amin grupları protonlanacağı için elektrostatik etkileşim ile sülfat giderme kapasitesinin de artacağı düşünülmektedir. Ayrıca 10 dk gibi kısa bir temas süresinde sorbentin dengeye ulaşması ise kitosan için oldukça avantajlı bir durumdur. Sonuç olarak pH 4.5 de 160 mg/g pH 5.5 de ise 130 mg/g sülfat adsorbe etme kapasitesine erişilmiştir.

Kitosan/bentonit biyokompozitinin adsorbent olarak kullanıldığı durumlarda da sistem parametrelerinin etkisi değişiklik göstermemiştir. Benzer şekilde pH 5.5'in altındaki asidik bölgelerde sülfat giderim verimi yukarıda izah edilen sebepten ötürü artmıştır. Biyokompozit için de pH 5.1 de ve 10 dk lık denge süresinde yaklaşık 91 mg/g adsorbent kapasitesine erişilmiştir.



Şekil 6. Kitosan/bentonit biyokompozitinin sorbent olarak kullanıldığı durumda adsorbent kapasitesine temas süresinin etkisi (sorbent dozajı 3 g/L ve ortam pH'sı 5)

Adsorpsiyon çalışmalarında sistem parametrelerinin etkisi üzerine elde ettiğimiz sonuçlar literatür ile uyum içerisndedir. Mbakop ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada da kitosan/bentonit kompozitler ile atık sulardan sülfat giderimi çalışılmış ve pH 2 de maksimum verim elde edilmiştir. Yine atık sulardan sülfat gidermek amacı ile poliakrilamid bazlı kitosan partiküllerin kullanıldığı bir başka çalışmada ise pH 2 civarında en yüksek adsorbent kapasitesine (283.63 mg/g) erişilmiştir (Fosso-Kankeu vd., 2015).

Fakat, saf kitosanın doygun borik asit çözeltisi ortamında adsorbent olarak kullanılması halinde bir takım problemler yaşanmıştır. Bu problemlerden bir tanesi, sorbentin yani saf kitosanın çözelti ortamından filtrasyonu esnasında yaşanan ayırma sorunudur. Kitosan ortam viskozitesinde kısmi bir artışa neden olmakta ve bu suretle de filtrasyonu güçleşmektedir. Kitosan çözelti ortamından ayrıldıktan sonra, elde edilen filtrata uygulanan TOC (toplam organik karbon) analizi sonucu ise filtrat ortamında 200-400 ppm aralığında değişen organik C muhteviyatı tespit edilmiştir. Doygun borik asit çözeltisinin karbon içeriği eser düzeyde (yaklaşık 5 ppm) olduğuna göre ortamdaki bu C salınımının kitosan orijinli olduğu düşünülmüştür. Çünkü kitosanın elementel bazda yaklaşık % 50'si C'dan ibarettir. Sülfat kirliliği içermeyen saf borik asit çözeltisi ile ticari kitosan muamele edilip ortam filtrelendikten sonra filtrata uygulanan TOC analizi sonucunda ise ortamdaki C içeriğinin 2000 ppm'e kadar çıkabildiği tespit edilmiştir. Bu veriler kitosan ile borik asit arasında bir interaksiyon olduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır.

SONUÇLAR

Literatürde saf kitosanın (herhangi bir modifikasyona tabi tutulmamış) adsorbent olarak kullanıldığı birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Bu çalışmalarda ağır metal giderimi, boyar madde giderimi ve benzeri çeşitli safsızlık unsurları ile asidik bölgede çalışılmıştır. Saf ticari kitosan sülfat giderme noktasında da, asidik ortamlarda 160 mg/g gibi yüksek adsorbent kapasitesine erişebilmektedir. Fakat, gerek çözelti ortamının viskozitesini yükseltmesi gerekse

borik asit ile interaksiyona girerek ortamın karbon muhteviyatını yükseltmesi gibi dezavantaj arz eden durumlar nedeni ile sorbent olarak kullanılması uygun bulunmamıştır. Kitosanın modifiye edilmesi sonucu elde edilen kitosan/bentonit biyokompozitinin adsorbent olarak kullanılması durumunda ise söz konusu bu olumsuzluklar aşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu alanda yapılan çalışmalar TÜBİTAK 218M695 numaralı proje ile desteklendiği için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna sonsuz teşekkürlerimizi sunarız.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

ASTM D 516, Standart test method for sulfate ion in water.

Bertocci, P. and Mazzinghi, P. Method for Producing Pure Boric Acid, U.S. Patent No:508 42 60, 1992.

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

Chattopadhyay, D.P. and Inamdar, M.S. Aqueous behaviour of chitosan, International Journal of Polymer Science, Article ID: 939536, 2010.

Cho, Y.W., Jang, J., Park, C.R. and Ko, S.W. Prepartion and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins, *Biomacromolecules*, 1, 609-614, 2000.

Darder, M., Colilla, M., Ruiz-Hitzky, E. Biopolymer-clay nanocomposites on chitosan intercalated in montmorillonite, Chemistry of Materials, 15, 3774-3780, 2003.

Fosso-Kankeu, E., Waanders, F. and Steyn, B. Chitosan-graft-polyacrylamide adsorbent for sulphate removal from water, 7th International Conference on Latest Trends in Engineering & Technology, 26-27 November 2015.

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

Mbakop, S., Mthombeni, N.H., Leswifi, T.Y. and Onyango, M.S. Evaluation of chitosan-bentonite composite performance towards remediation of sulphate containing effluent, Proceedings of the 2016 Annual Conference on Sustainable Research and Innovation, 4-6 May 2016.

Özmetin, C., Aydın, Ö., Kocakerim, M.M., Korkmaz, M. and Özmetin, E. An empirical kinetic model for calcium removal from calcium impurity-containing saturated boric acid solution by ion exchange technology using Amberlite IR-120 resin, Chemical Engineering Journal, 148, 420-424, 2009.

Silva, S.M.L., Braga CRC, Fook, M.V.L., Raposo, C.M.O., Carvalho, L.H. and Canedo, E.L. Application of infrared spectroscopy to analysis of chitosan/clay nanocomposite. In: Theophile T, editor. Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology. Rijeka, Croatia, 2012.

Rapid, quantitative analysis of B_2O_3 in tincal ores using NIR spectroscopy: A feasibility study for on-line, real-time analysis of components in boron ores

Derya Cebeci[1]

[1]PortMera Araştırma Ltd. (e-mail: derya.cebeci@portmera.com)

ABSTRACT

The amount of B_2O_3 in tincal blends is quantified rapidly and non-invasively to show the potential of near infrard (NIR) spectroscopy as an on-line, real-time measurement system in the manufacturing processes of boron ores.

NIR spectra of tincal blends with different concentrations of B_2O_3 were measured. Partial least squares (PLS) regression method was used in calibration model development and optimized for quantitative analysis of B_2O_3 component in tincal blends. The PLS model generated was applied on independent sample set, with a RMSEP of less than 1 % (w/w). This study, carried out in laboratory on static samples, shows that NIR spectroscopy can be used as a real-time measurement tool to quantify B_2O_3 in tincal blends for uninterrupted manufacturing in boron mining processes. The next step to evaluate the feasibility of NIR technique for continuous manufacturing of boron ores would be to validate the method on dynamic samples while samples are moving, mimicking actual manufacturing setting.

Keywords: Real-time monitoring, smart manufacturing, multivariate data analysis, PLS, NIR spectroscopy.

INTRODUCTION

Chemical analyses are carried out for process control in many stages at the boron ore plants. With current lab-based, wet chemistry techniques analysis time may be considered the limiting factor in boron manufacturing. A rapid, non-invasive, on-line, real-time analysis systems, often associated with process analytical technologiess (PAT), are key for the analysis and control of manufacturing processes and to increase the efficiency and effectiveness of boron ore plants.

PAT continues to evolve across various industries (1, 2). The very basic application of PAT involves real-time monitoring via data-streaming, such as spectral data. *'Real-time'* differentiates PAT from lab-based analytics. While PAT techniques are on the timescale of seconds to minutes lab-based, off-line analytics may take hours to days. The most common PAT analyzer in the manufacturing of solid forms is NIR spectroscopy and has been extensively described in the literature (3, 4). Near infrared spectroscopy is a useful tool for quality control and on-line, real-time applications. It is a fingerprint technique, which gives both the chemical and physical properties of the samples. It requires no sample preparation and it is non-destructive and fast, which makes it a versatile PAT tool for process controls. The feasibility of real-time, on-line monitoring of components during manufacturing by NIR spectroscopy is demonstrated in previous studies (5, 6).

In general, NIR can be used to monitor bulk composition, components at levels of 0.1% and higher, but not usually for trace-level analysis. However, NIR is very sensitive to water, alcohol and amines and may be used to monitor them below 0.1% (7). Another appeal of NIR spectroscopy is that it does not require any sample preparation, avoiding use of any chemicals. On the other hand, although NIR spectra contain a great deal of physical and chemical

information about the molecules in the sample this information cannot always be extracted easily due to heavily overlapped and broad peaks. As can be seen in Fig. 1, differences in NIR spectra are often very subtle and may not be easy to interpret visually. Meaningful process 'signatures' from NIR spectral data should be extracted via appropriate chemometrics treatments.

Any regression analysis studies how measured independent or response variables (e.g. NIR spectra) vary as a function of a single dependent variable (e.g. concentrations). The principal aim in undertaking regression analysis is to generate a statistical model to predict investigated properties. Partial least squares (PLS) regression analysis is one of the many multivariate data analysis approaches for spectrochemical analysis of high-throughput data, such as NIR spectra. NIR data consists of multiwavelength spectral measurements (usually >1000 data points). It has immense amount of information in variables (e.g. wavenumbers) for a given samples. Multivariate models extract the most important, underlying (latent) variables account for most of the variation in the spectra measured in original variables. The general idea of PLS is to find these few, very useful latent variables. In this study, quantitative analysis of B_2O_3 in tincal ores, one of the commercially important boron minerals, are done through NIR based-PLS predictive models.

METHODS

Twelve tincal blends were obtained from Eti Maden. Six of these blends were used as a training set in PLS calibration model while the remaining six were reserved as an independent prediction set. B_2O_3 concentration in each blend is provided by Eti Maden and reported in the second column of Table 2. Prediction statistics.

The measurements were done on samples deposited on glass cover using a laboratory grade FT-NIR spectrometer (Bruker, MPA (multi purpose analyzer)) with a range of 780-2780 nm. The system was governed by OPUS software. All measurments were done in diffuse reflectance mode. Each spectrum was obtained through the average of 32 scans, with 8 cm^{-1} resolution.

To have the required spectral variability NIR spectra of 27 samples from each blend were measured (Fig. 1). 18 of them were used in the PLS model development while the rest was used in the prediction set. Chemometrics toolbox Solo (Eigenvector Research Inc., USA) was used for PLS model development. Random subsets with 10 data splits and 10 iterations were chosen for cross validation.

RESULTS AND DISCUSSION

This research demonstrates the feasibility of NIR spectroscopy for rapid, non-invasive quantification of B_2O_3 in tincal blends via multivariate predictive PLS models. The extensive degree of spectral overlap and indiscernible differences among the spectra of tincal blends evidenced in Fig. 1 demands the use of advanced multivariate algorithms, such as PLS regression to correlate the acquired spectra with the respective B_2O_3 concentrations.

A PLS model is generated and validated by using several sample sets. A calibration set is used to compute the model while the validation set is used to evaluate the ability of the model to predict the property of the unknown samples. To generate PLS models for the quantitative analysis of B_2O_3 in tincal ores first NIR spectra of each of twelve blends which were supplied by Eti Maden with known B_2O_3 concentrations were measured. A total of 27 spectra from each blend were obtained. Then, it is split into two sets as calibration (training) and prediction set.

Calibration set includes 18 spectra from blends T1, T3, T6, T7, T8 and T10 (refer to Table 2). Prediction set, on the other hand, have 27 spectra from blends T2, T4, T5, T9, T11, T12 and 9 spectra from each calibration blends. Spectra that are used in the calibration set is not included in prediction set. Concentration values obtained from Eti Maden were used as reference values for PLS calibration model (second column in Table 2). Spectral range of 1300 to 2540 nm is chosen for the predictive model as most significant signatures are seen in this region.

It is often the case that NIR spectra involves irrelavant information for the problem at hand, such as variations in baseline offset. To greatly increase the effectiveness of the calibration models the irrelavent portion of the spectral information should be removed with appropriate preprocessing techniques before model building. For this study all spectra were preprocessed with standard normal variate (SNV) and then mean-centered (MC) so that variations which are not correlated with the component of interest B_2O_3 are eliminated, accordingly selectivity of the final model is increased.

PLS computes the regression vector with least squares algorithms. It establishes a linear link between the spectral data matrix and the reference values, which are the nominal concentration values in this study. Then, PLS algorithm finds out the variables in spectral matrix which best describe the concentration matrix, by relating the concentration of B_2O_3 in tincal to the NIR spectra of tincal. Once the PLS model is built, then unknown B_2O_3 concentrations can be predicted for new samples' NIR spectra.

Fig. 1 shows NIR reflectance spectra of all twelve tincal blends used in calibration and prediction sets. All spectra look very similar visually. Although differences in spectral signatures of the blends are not discernible in Fig. 1, PLS modeling could extract the subtle concentration differences of these blends, as seen in Fig. 2. The PLS plot in Fig. 2. shows separate clustering for each tincal blends. Only 4 latent variables (LV) were included for this model because we consider that the decrease in the root mean square error of prediction (RMSEP) is negligible after these LVs. The parameters and figures-of-merit for the model are displayed in Table 1. High correlation coefficient (R2) value of 0.97 suggest a high goodness of fit of the PLS model. Low root mean square error of calibration (RMSEC) of 0.140 indicates the accuracy of the model for the concentration of B_2O_3.

The PLS model developed are challenged with an independent prediction set and RMSEP value is calculated. RMSEP value provide an overall performance of model's accuracy and predictive ability over the concentration ranges in all blends. A value of 0.212 indicates a good aggrement between NIR predicted versus reference values, meaning that NIR based PLS models are able to predict the concentrations of B_2O_3 in tincal blends. Moreover, the model's accuracy (RMSEP) for each individual blend is presented in Table 2. Relative standard deviation (RSD) are calculated by dividing the standard deviation of the predicted values by the average predicted value and indicates the overall deviation from the target values. High RSD values may be correlated with chemical inhomogeneity of the blend or measurement uncertainities.

In Fig. 3 NIR predicted concentrations for each blend versus the reference values are illustrated. The small bias seen in some blends, such as T3, T4, T10, may be due to the inhomogeneity of the blends. It is important that concentration values for each sample in calibration set should be used as a reference value in developing multivariate PLS models. In this study, we used an average reference value supplied to us for all the spectra in the calibration set, which may be the cause of the small biases observed for some blends .

CONCLUSIONS

NIR is a fast and non-invasive technique, which makes it a suitable PAT tool for qualitative and quantitative monitoring in continuous manufacturing. This paper describes the application of NIR spectroscopy in boron ores processing. Here we demonstrated that NIR spectroscopy combined with multivariate data analysis technique PLS is an effective way to monitor B_2O_3 in tincal blends. Modeling results with RMSEP of less than 1% indicate that B_2O_3 in tincal blends can be predicted well. The work here could potentially be extended to simultaneous quantification of multiple components, such as Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2. This will be the subject of future publications.

The study reported here is a lab-based study on static samples. For on-line measurements during manufacturing when the samples are dynamic and constantly moving, parameters, such as flow rate of the sample, sampling volume, probe-to-sample distance etc., should all be investigated and taken into consideration for final model developments. Different moving dynamics and different physical presentation of samples can interfere with the acquisition of quality spectra. Andersson et al. examined the effect of sample movement on NIR spectral response and reported that powder speed influenced the quality of the end spectra (8). Once the model is built and validated it can be used routinely. However, most of the time adjustments are necessary to transfer models generated in the laboratory to implement in the actual manufacturing floor.

Table 1. PLS model parameters and figures-of-merits.

Preprocessing	SNV + MC
Wavelength range	1300-2540 nm
Calibration set	108 spectra
Prediction set	216 spectra
LV	4
RMSEC	0.140
RMSECV	0.148
RMSEP	0.212
R2 cal.	0.97

Table 2. Prediction statistics.

Blends	Reference values for B_20_3 (w/w) %	Predicted Average % (w/w) ± RSD	Min.	Max.	RMSEP
T1	26.92	26.96 ± 0.49	26.85	27.28	0.13
T2	25.84	25.75 ± 0.66	25.37	26.08	0.19
T3	24.27	24.46 ± 0.35	24.35	24.61	0.21
T4	26.19	26.48 ± 0.63	26.17	26.80	0.33
T5	26.09	26.26 ± 0.46	26.06	26.50	0.20
T6	26.10	26.14 ± 0.45	26.00	26.37	0.12
T7	25.17	25.37 ± 0.45	25.21	25.55	0.23
T8	25.04	25.10 ± 0.57	24.89	25.27	0.15
T9	24.61	24.78 ± 0.51	24.52	25.01	0.22
T10	26.10	25.79 ± 0.64	25.56	26.05	0.35
T11	25.57	25.50 ± 0.14	25.22	25.71	0.15
T12	25.27	25.24 ±0.50	25.02	25.51	0.13

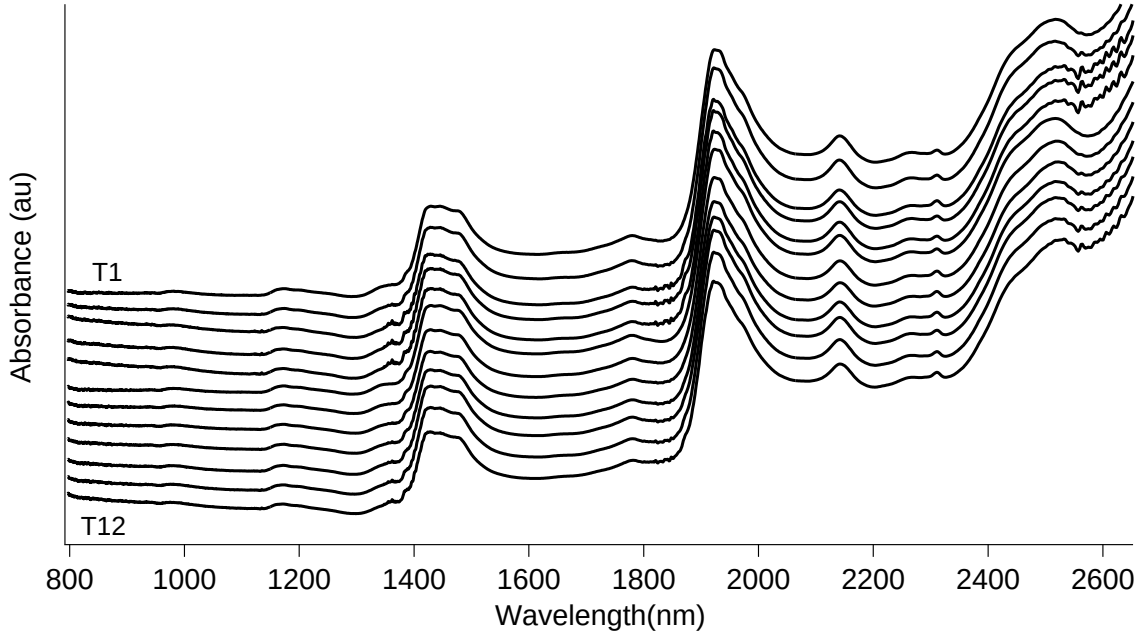


Fig. 1 NIR spectra of twelve tincal blends. Each spectrum is the average of 27 spectra. It goes from top to bottom in increasing order; the top one is T1 and the bottom one is T12. The spectra are offset on y-axis for better illustration.

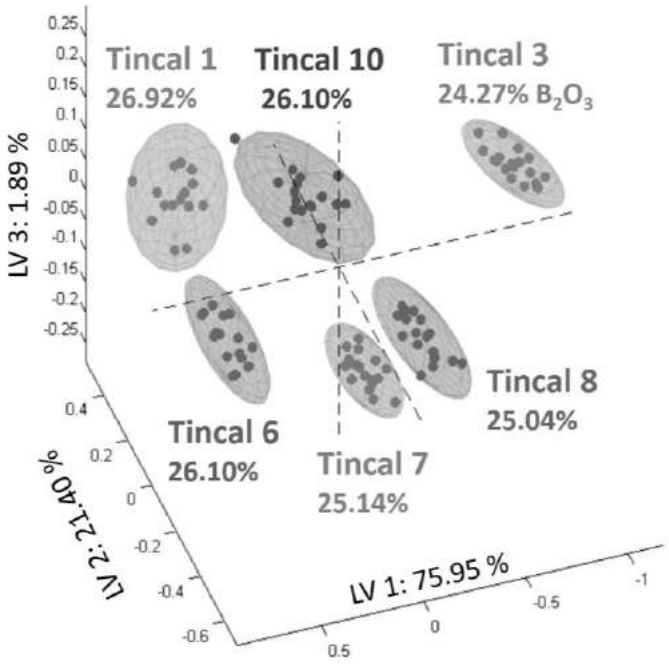


Fig. 2 PLS score plot of calibration set of tincal blends for B_2O_3 model.

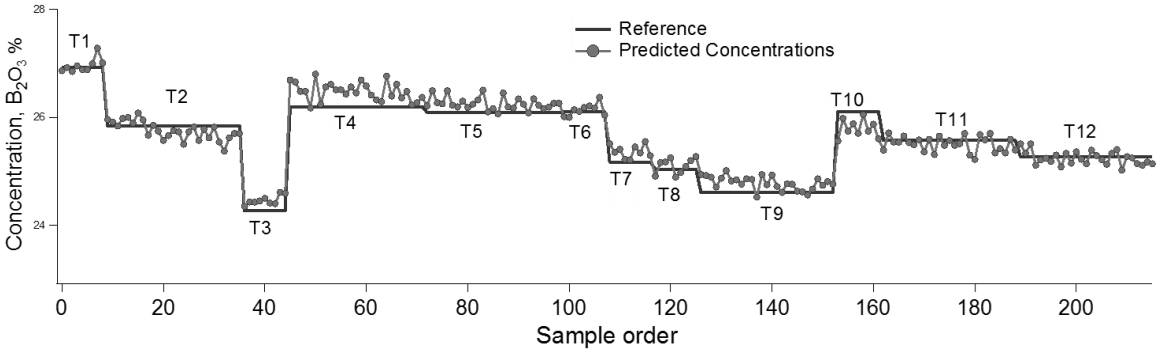


Fig. 3 Dotted line is the predicted B2O3 concentrations for each blend while continuous line represents the expected reference concentrations for each blends.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank our intern Bilge Akın (Karadeniz Technical University) for collecting NIR spectra of tincal blends. We would also like to thank Eti Maden for providing the samples, Gebze Technical University Department Of Chemical Engineering for providing NIR spectrometer and Technopark Istanbul for making their chemistry lab available to us for the execution of this study.

REFERENCES

1. Simon LL, Pataki H, Marosi G, Meemken F, Hungerbühler K, Baiker A, et al. Assessment of Recent Process Analytical Technology (PAT) Trends: A Multiauthor Review. Organic Process Research & Development. 2015.

2. Pomerantsev AL, Rodionova OY. Process analytical technology: a critical view of the chemometricians. Journal of Chemometrics. 2012;26(6):299-310.

3. De Bleye C, Chavez PF, Mantanus J, Marini R, Hubert P, Rozet E, et al. Critical review of near-infrared spectroscopic methods validations in pharmaceutical applications. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2012;69:125-32.

4. Agelet LE, Hurburgh CR. A Tutorial on Near Infrared Spectroscopy and Its Calibration. Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2010;40(4):246-60.

5. Martínez L, Peinado A, Liesum L. In-line quantification of two active ingredients in a batch blending process by near-infrared spectroscopy: Influence of physical presentation of the sample. International Journal of Pharmaceutics. 2013;451(1–2):67-75.

6. Wahl PR, Fruhmann G, Sacher S, Straka G, Sowinski S, Khinast JG. PAT for tableting: Inline monitoring of API and excipients via NIR spectroscopy. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2014;87(2):271-8.

7. Bakeev KA. Process Analytical Technology. 1st ed: Blackwell Publishing; 2005.

8. Andersson M, Svensson O, Folestad S, Josefson M, Wahlund KG. NIR spectroscopy on moving solids using a scanning grating spectrometer—impact on multivariate process analysis. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 2005;75(1):1-11.

An overview of the origin and distribution of evaporitic borate: the primary economic source of boron

Cahit HELVACI

Dokuz Eylül Üniversitesi

Tınaztepe Yerleşkesi, 35160 Buca/İzmir, TURKEY

e-mail:cahit.helvaci@deu.edu.tr & Web: http://kisi.deu.edu.tr/cahit.helvaci

Borates are among the most interesting of the world's industrial minerals; they were used first in precious-metal working and later in ceramics. Although borates comprise a large number of minerals, there are only 4 commercially important borates in evaporates. Major evaporate borate deposits are associated with continental sediments and volcanism of Neogene age in tectonically active extensional regions at plate boundaries, for example, the deposits in the USA, South America, and Turkey.

Boron is a rare element in the Earth's crust, but is widely distributed; including in soil and water, plants and animals. The element boron does not exist freely by itself in nature, but rather it occurs in combination with oxygen and other elements in salts, commonly known as borates. Over 250 boron-bearing minerals have been identified, the most common being sodium, calcium and magnesium salts. The formation of borate deposits can be classified as follows: a skarn group associated with intrusive and consisting of silicates and iron oxides; a magnesium oxide group hosted by marine evaporitic sediments; and a sodium– and calcium–borate hydrates group associated with playa-lake sediments and explosive volcanic activity. Four main continental metallogenic borate provinces are recognized at a global scale. They are located in Anatolia (Turkey), California (USA), Central Andes (South America) and Tibet (Central Asia). The origin of borate deposits is related to Cenozoic volcanism, thermal spring activity, closed basins and arid climate.

A borate is defined as any compound that contains or supplies boric oxide (B2O3). A large number of minerals contain boric oxide, but the three that are most important from a worldwide commercial standpoint are borax, ulexite, and colemanite. Boric acid is one of the final products produced from most of the processes. Further research on the mineralogy and chemistry of borate minerals and associated minerals will help the production and utilization of borate end-products. Many modern industries need industrial borate minerals, and many people use their products. In addition, boron is essential to plant life, and by extension, all life so it's hard to imagine our world without using it. Therefore, borates and their products are critical to the Sustainable Development of the world.

Keywords: Borate Formation, Overview of Deposits, Distribution, Uses,

Future Forecast, USA, South America and Turkey

References

Helvacı, C., 1984, Occurrence of rare borate minerals: Veatchite-A, tunellite, teruggite and cahnite in the Emet borate deposit, Turkey. Mineral Deposita, Vol. 19, 217-226.

Kistler, R.B. and Helvacı, C., 1994, Boron and Borates. In: Industrial Minerals and Rocks (Donald D. Carr editor) 6th Edition. Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 171-186.

Helvacı, C., 1995, Stratigraphy, mineralogy, and genesis of the Bigadiç borate deposits, Western Turkey. Economic Geology, Vol. 90, 1237-1260.

Palmer, M.R. and Helvacı, C., 1997, The boron isotope geochemistry of the Neogene borate deposits of Western Turkey. Geochemica et Cosmochimica Acta Vol.61, No.15, 3161-3169.

Floyd, P.A, Helvacı, C. and Mittwede, S.K. 1998, Geochemical discrimination of volcanic rocks associated with borate deposits: an exploration tool? Journal of Geochemical Exploration, vol.60, p.185-20.

Helvacı, C. and Orti, F., 1998, Sedimentology and diagenesis of Miocene colemanite-ulexite deposits (Western Anatolia, Turkey). Journal of Sedimentary Research, vol. 68, no. 5, p. 1021-1033.

Helvacı, C. and Orti, F., 2004, Zoning in the Kırka borate deposit, western Turkey: primary evaporitic fractionation or diagenetic modifications? The Canadian Mineralogist, vol. 42, no.4, p.1179-1204.

Helvacı, C., 2005, Borates. In: Selley R.C., Cocks, L.R.M and Plimer, I.R. (editors) Encyclopaedia of Geology. Elsevier, December 2004, vol.3, p. 510-522.

Helvacı, C., 2019, Turkish Borate Deposits: Geological setting, genesis and overview of the Deposits. In: F. Pirajno et al. (eds.), Mineral Resources of Turkey, Modern Approaches

in Solid Earth Sciences 16, https://doi.org/10.1007/978-3-030-02950-0_11. Springer Nature Switzerland AG 2019, p. 535-597.

Bigadiç Kolemanit ve Üleksit Şlam Atıklarının Yığın Liçi ile Değerlendirilmesi

Evaluation of Bigadiç Colemanite and Ulexite Slurry Wastes by Heap Leach

Emine Yoğurtcuoğlu[1], Onur Dalgalı[2]

1 Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı Merkez Kampüs NİĞDE (eyogurtcuoglu@ohu.edu.tr)

2 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü, Kırma, Homojenlendirme ve Harmanlama Birimi, Bigadiç BALIKESİR (onurdalgali@etimaden.gov.tr)

ÖZET

Balıkesir-Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü (Eti Maden)'ne ait konsantratör tesislerinin şlam atıkları günümüzde Çamköy Atık Barajı'nda stoklanırken, ilk konsantratör tesisinin kurulduğu 1980 yılından 1995 yılına kadar, şlam atıkları (yaklaşık 2 milyon ton) toplam 4 adet şlam havuzunda (% 10-13 B_2O_3) stoklanmıştır. Bahse konu stoklar, ağırlıklı olarak Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) olmak üzere, Üleksit ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$) cevherini de ihtiva etmektedir.

Bu çalışmada söz konusu şlam havuzlarından alınan numunelerle laboratuvar ölçekte yığın liçi yöntemi ile borik asit elde edilmeye çalışılmıştır. % 11,43 B_2O_3 içerikli şlam atık, liç ile % 4,70 sülfürik asit ortamında (%95 H_2SO_4) çözündürülerek değerlendirilmiştir. Tesis atığının tane boyutu d_{90}≅81,94 µm olarak ve toplam nem içeriği de %51,99 olarak tayin edilmiştir. Sonuç olarak, konsantratör tesisi şlam atıklarına uygulanmış olan yığın liçi verimi % 79,46'ya kadar ulaşmıştır. Daha kapsamlı çalışmalarla verimin arttırılmasının ve buna bağlı olarak nihai atıktaki B_2O_3 içeriğinin düşürülmesinin mümkün olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Yığın liçi, kolemanit, üleksit, borik asit, şlam havuzu, atık, stok alanı

ABSTRACT

While the slurry wastes of the concentrator plant of the Balıkesir-Bigadiç Boron Operation Directorate (Eti Maden) are currently stocked in the Çamköy Waste Dam, the first concentrator plant was established in from 1980 until 1995, and the total amount of slurry wastes (approximately 2 million tons) was stocked 4 slurry ponds (10-13% B_2O_3). These stocks also contain Ulexite ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$) ore, predominantly Colemanite ore ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$).

In this study, it was tried to obtain boric acid by the heap leaching method on the laboratory scale with the samples taken from the slurry ponds. The waste containing 11.43 % B_2O_3 was evaluated by dissolving with leaching in 4.70% sulfuric acid media (95% H_2SO_4). The particle size of the plant waste was d_{90}≅81.94 µm, and the total moisture content was determined as 51.99%. As a result, heap leaching efficiency applied to the slurry waste of the concentrator plant has reached up to 79.46 %. It is thought that it would be possible to increase the efficiency with a more comprehensive study and consequently to reduce the B_2O_3 content in the final waste.

Keywords: Heap leaching, colemanite, ulexite, boric acid, slurry pond, waste, stock yard

GİRİŞ

Bor rezervleri; dünyada Güney Amerika, Kuzey Amerika ve Asya olmak üzere 3 ana kıtada bulunmakta olup (Helvacı, 2017; URL-1), bunlar arasında en çok rezerve sahip olan Türkiye rezervlerin yaklaşık % 65-70 civarına sahiptir (Aslan ve Bayat, 2015). Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü bünyesinde faal halde bulunan Kırka, Emet ve Bigadiç sahalarındaki bor mineralleri sırasıyla; tinkal, kolemanit ve kolemanit-üleksit mineralleridir (Helvacı, 2004; Batar vd., 2007). Dünya'da (özellikle ABD'de) bor yataklarının bulunduğu bölgelerin çöl ya da milli park gibi bölgelerde olmasına karşın, Türkiye'de üretimin olduğu bölgeler konum olarak oldukça elverişlidir (Helvacı, 2007).

Kolemanitten borik asit eldesinde cevher öğütüldükten sonra 80-90 °C sıcaklıkta sülfürik asit ile reaksiyona girmektedir. Jips ve çözünmeden kalan safsızlıklar süzüldükten sonra soğutma/buharlaştırma işlemlerinin ardından borik asit kristallendirilmektedir. Kristal borik asit yıkanıp kurutulmakta ve ana çözelti öğütme ve reaksiyon bölümlerine geri beslenmektedir (Kalafatoğlu vd., 2000).

Sulu ortamda H_2SO_4'in çözünme reaksiyon aşamaları aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Tunç vd., 2001; Gür, 2007) [1-2]:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+ \quad [1]$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + H_3O^+ \quad [2]$$

Sülfürik asitin çözünme reaksiyonlarının, üleksit (Tunç vd., 2001) [3] ve kolemanit minerallerinin (Kalafatoğlu vd., 2000) [4] çözünme reaksiyonlarına etkisi ise şu şekildedir:

$$Na_2O.\ 2\ CaO.\ 5\ B_2O_3.\ 16\ H_2O + 6H_3O^+ + 3\ SO_4^{-2} \rightarrow 2\ Na^+ + 3\ CaSO_4.\ 2\ H_2O + 10\ H_3BO_3 + 6\ H_2O + SO_4^{-2} \quad [3]$$

$$2\ CaO.\ 3\ B_2O_3.\ 5\ H_2O + 2\ H_2SO_4 + 3\ H_2O \rightarrow 2\ [CaSO_4.\ 2\ H_2O] + 6\ H_3BO_3 \quad [4]$$

Kolemanit atıklarının içerdiği yoğun miktardaki kil ve empüritelerin liç sırasında çözünmesi sonucu Na, Mg, Al ve $FeSO_4$ gibi çözünürlüğü yüksek içerikler liç çözeltisine geçmekte ve liç sonucunda elde edilen konsantrede kalite kaybına neden olmaktadır (Kalafatoğlu vd., 2000).

Türkiye'de bor cevherleri sulu yöntem, triyaj ve klasifikatörler aracılığı ile zenginleştirilmekte ve üretimler sırasında büyük miktarda şlam malzeme ortaya çıkmaktadır. Bigadiç konsantratör tesislerinde, mevcut teknoloji gereği söz konusu ince malzemeler değerlendirilemeden 1980 yılından 1995 yılına kadar 4 adet atık havuzunda biriktirilmiştir. Zenginleştirme işlemleri sırasında ortaya çıkan söz konusu atıklar için 4 adet havuzun kapasitesinin dolması sonrasında Bigadiç'te Çamköy Atık Göleti devreye alınmış, kapasite yetersizliği üzerine sedde yükseltilmesine gidilmiştir (Batar vd., 2007).

Şlam atıklar üzerinde yığın liçi uygulaması ile birlikte, şlam atıkların stoklanmasından doğan stok yeri problemleri, atık havuzlarında biriken borun olumsuz etkilerinin kaldırılması gibi sorunların çözümü ve elde edilen borik asitle birlikte ek bir kazanç elde edilmesi gibi hususlar söz konusu olabilecektir (Sayın vd., 2007).

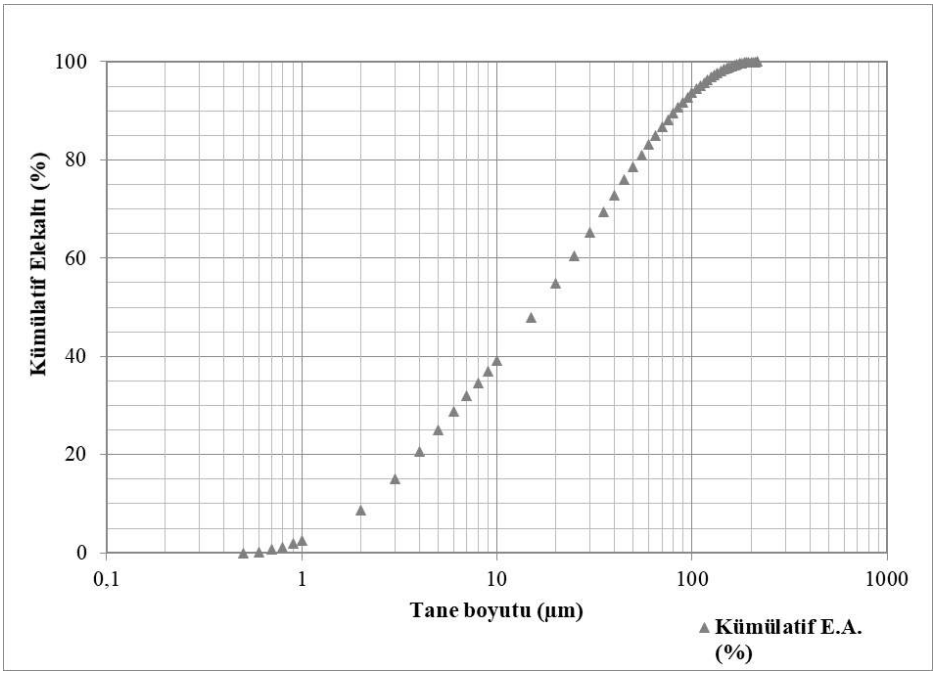
YÖNTEMLER

1.Malzeme

Bu çalışmada kullanılan numuneler Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü, Konsantratör tesisleri atık şlam havuzlarından temin edilmiştir. Bahse konu havuzlarda, ağırlıklı olarak Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) olmak üzere, Üleksit ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$) cevherinin konsantresi

sonrasında ortaya çıkan şlam atıkları, 1980-1995 yıllarını kapsayan bir dönem içerisinde stoklanmıştır. 4 adet havuzun her birinden takribi içerdiği tonaja oranla, sırasıyla 4 kg, 12 kg, 10 kg ve 4 kg olmak üzere toplam 30 kg numune alınmıştır. Numune alma aşamasında fiziki şartların elverdiği ölçüde her ne kadar temsili numune alınmaya çalışılmışsa da, havuzların yüzey sathına çıkmanın emniyetsizliği sebebiyle istenilen amaca ulaşılamamıştır. Alınan numuneler dış ortamda kurutulmuş, kaba nemi alınmış, daha sonra birleştirilerek konileme dörtleme yöntemi ile yaklaşık 2'şer kg'lık numuneler hazırlanmıştır. Numunenin kil içeriği, kekleşmeye sebep olduğundan, ince taneli malzemelerin yığın liçinde gerekli olan aglomerasyon işlemine ihtiyaç duyulmamıştır. Alınan numuneler üzerinde titrasyon yöntemi ile B_2O_3, Rigaku ZSX Primus cihazı ile XRF ve gravimetrik yöntem ile L.O.I. tayini yapılmıştır.

Tane boyut dağılım analizi ise Malvern MasterSizer 3000 cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, Şekil 1'de analiz sonuçları görülmektedir. Bu şekle göre; malzemenin % 90'ının geçtiği tane boyutu 81,94 µm olurken, % 50'sinin geçtiği tane boyutu ise 16,49 µm olarak belirlenmiştir.



Şekil 1: Atık havuzu numunesine ait tane boyut dağılımı

2.Metod

Yığın liçi işlemleri için kapalı bir ortam oluşturulmuş ve yaklaşık olarak 2 kg. numune (d_{90}≅81,94 µm) kapalı ortam içerisine yığın şeklinde serilmiştir. Liç işlemi için % 95'lik sülfürik asit kullanılarak, oda sıcaklığında (20-24 ºC'de), yaklaşık olarak 9,58 lt % 4,70 seyreltik sülfürik asit çözeltisi hazırlanmış ve kapalı kap içerisine serilen malzeme üzerine devir daim şekilde damlama sistemi ile şarj edilmiştir. Liç döngü süresi 6 saat olacak şekilde 3 döngü gerçekleştirilmiştir. Bu işlem yaklaşık her 2 lt de bir temiz sülfürik asit çözeltisi sisteme ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Döngülerin tamamlanmasını takiben sisteme takribi 10 lt yıkama suyu verilmiştir. Yıkama suyu ve liç çözeltisi birleştirilerek filtreleme işlemine geçilmiştir. Filtrasyon sonrası filtre kağıdı üzerinde kalan malzeme (atık) kapalı sistem içerisindeki atık ile birleştirilmiştir. Filtrasyon sonrasında kristalizatör imkanı olmaması nedeniyle elde edilen çözelti 50 ºC etüvde 15 gün süre ile buharlaştırılmış ve yaklaşık 200 gr civarında çözelti içerisinde çökelti elde edilmiştir. Bu şekilde susuzlandırma/buharlaştırma işlemi ile kristal elde etme yönteminin çok uzun süreler gerektirmesi üzerine çökelti filtre edilmiş ve geriye kalan sıvıda sadece B (Bor) element analizi yapılması yönünde karar verilmiştir. Tüm bu deneysel işlemler sonucunda; atık, çözelti ve çökelti (katı konsantre) elde edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Deney öncesi ve sonrası ürünlerin kimyasal analizleri Tablo 1'de verilmiş olup; % 11,23 B_2O_3 içeriğine sahip deney numunesi üzerinde yapılmış olan yığın liçi sonucunda % 79,46 verimle elde edilen konsantrenin katı kısmında (çökeltide) % 31,47 ve liç çözeltisi içerisinde çözünen katıda ise % 43,71 B_2O_3 ve nihai atıkta % 2,98 B_2O_3 tespit edilmiştir. Ayrıca şlam atığında % 14,1 CaO ve % 0,91 NaO bulunurken, bu değerler atıkta sırasıyla % 14,5 ve 0,26 olarak bulunmuştur.

Tablo 1. Yığın liçi deney malzemesi ve deney sonucu ürün/atıkların nitelikleri

İçerik (%)	Atık Barajları Numunesi	Yığın Liçi Atığı	Yığın Liçi Sonrası Elde Edilen Katı Konsantre	Liç Çözeltisi İçerisinde Çözünen Katı Madde
Ağırlık	100	77,17	8,82	14,01
B_2O_3	11,43	2,98	31,47	43,71
CaO	14,10	14,50	2,65	–
Na_2O	0,91	0,26	0,97	–
SO_3	0,45	27,60	19,20	–
Cl	0,0074	0,0033	0	–
LOI	20,10	10,80	36,47	–

Sonuç olarak bu çalışmada; atık havuzlarında bulunan şlam malzemeden borik asit üretiminin yığın liçi yöntemi ile mümkün olup olmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. Yöntem olarak yığın liçi yönteminin belirlenmiş olmasının sebebi, kil ağırlıklı empürite içerikli şlam malzemelerin proses deneyimine istinaden tank liçi yönteminde tıkanmalara sebep olabileceği öngörüsüdür. Mevcutta kurulu olan borik asit üretim tesisleri, maliyet esaslı çalışmaları nedeniyle verimliliği gözetmek zorundalardır. Tüm bunlara ek olarak, söz konusu malzemenin belirtilmiş olan problemlerinin yanı sıra, bahse konu olan düşük verimleri sebebiyle tank liçi yöntemiyle kazanımı asgari seviyede kalabilecekken, uzun sürede kazanımın gerçekleşebileceği yığın liçi yönteminin uygulanabilirliği önem arz etmektedir.

Bu çalışmada yığın liçi yöntemi ile borik asit kazanımının mümkün olup olmadığının araştırılması sebebiyle verimliliğin arttırılmasına yönelik hususlar göz ardı edilmiştir. Deney sırasında yapılan gözlemler neticesinde liç çözeltisinin damlama sistemi yerine pulverize bir sistem ile yığına şarj edilmesinin verimliliğin arttırılmasına katkı sunacağı düşünülmektedir. Malzemenin anlatıldığı kısımda daha detaylı da görüleceği üzere, atık barajından alınan numunelerin çok ince boyutta olması ve yüksek miktarda nem içermesi sebebiyle susuzlandırma ve aglomerasyon işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu gözlemler ışığında, tesis bazlı düşünüldüğünde; gerek liç sırasında aglomere tanelerin dağılmadan kalması ve gerekse liç çözeltisinin yığın ile etkileşiminin arttırılması amacıyla çözeltinin pulverize şekilde sisteme şarj edilmesi verimi daha üst noktalara taşıyacaktır.

Söz konusu yöntemin başarısı sonucunda atıkların özel olarak bir stoklama yöntemine ihtiyaç duyulmadan açık ocak dekapaj sahalarına nakli mümkün olabilecektir. Aynı zamanda stoklar arası gerçekleştirilecek malzeme nakillerinin maliyetlerinin de proses çıktısı olarak elde edilecek borik asit ürün geliri ile karşılanabileceği değerlendirilmektedir. İşletme alanında yapılan yeni yatırımlarla birlikte, üretim kapasitesi ve buna bağlı olarak, şlam atık oluşturma potansiyeli de artmakta ve stok alanı problemleri ortaya çıkmaktadır. Öngörülen prosesin

uygulanabilirliğinin söz konusu olması halinde 4 adet atık havuzunun işgal etmekte olduğu takribi 250.000 m^2 alanın tüvenan cevher stok sahası olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, Bigadiç/Balıkesir kolemanit ve üleksit şlam atıklarının yığın liçi ile değerlendirilerek atık havuzlarının yer işgalinin önüne geçilmesi ve tüvenan cevher stok alanlarının oluşturulması amaçlanmıştır. Tüm bu amaçlarla yapılmış olan yığın liçi çalışmasında % 79,49 verim ile konsantre ürünler elde edilmiştir.

Yığın liçi yapılması durumunda; atık havuzlarının bertaraf edilebilmesi ile beraber ekonomik anlamda kazanılması mümkün olan önemli miktarda bir cevher ve buna bağlı olarak yer kazanımı söz konusu olabilecektir.

Yığın liçi yöntemi ile borik asit elde edilebilmiş olması, amaca ulaşılabilmesi için yığın liçi çalışmalarının daha detaylı ve kapsamlı şekilde devam ettirilmesinin gerekliliğini ortaya koymuştur. Teorik ve deneysel olarak ortaya konulmuş olan bu çalışmanın pratiğe geçirilebilmesi için pilot ölçekli çalışmaların yapılmasının yerinde olacağı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada yığın liçi işleminde kullanılan damlama sisteminin hazırlanmasında emekleri geçen Niğde-Eroğullar Tarım Ürünleri Firması çalışanlarına ve kimyasal-fiziksel analizlerde bizlere katkı sunan Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü'ne teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Arslan, V., Bayat, O., Kolemanit Cevherinden Oksalik Asit Liçi ile Borik Asit Eldesi (Production of Boric Acid From Colemanite Ore by Oxalic Acid Leaching), Yer Altı Kaynakları Dergisi (Journal of Underground Resources), 11-20, 5, 10, 2016.

Batar, T., Bayça, S., Solak, Ö., Sayın, E., Can, E., Kahraman, B., Bor Cevheri ve Atıklarının Seramik Duvar Karosu Yapısında Etkileri, 6. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 328-333, İzmir, 2007.

Gür, A., Dissolution Mechanism of Colemanite in Sulphuric Acid Solutions, Korean J. Chem. Eng., (short communication), 24(4), 588-591, 2007.

Helvacı, C., Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası Minerallerinin İşletme, Zenginleştirme ve Pazarlama Sorunları, 11-27, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 328-333, İzmir, 2004.

Helvacı, C., Bor Minerallerinin İşletme, Zenginleştirme ve Pazarlama Sorunları, 70-86, 6. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 328-333, İzmir, 2007.

Helvacı, C., Borate Deposits: An Overview and Future Forecast with regard to Mineral Deposits, BORON 2 (2), 59 - 70, 2017.

Kalafatoğlu, İ.E., Örs, N., Özdemir, S.S., Hisarcık Kolemanitinin Sülfürik Asitle Çözünme Davranışı, IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 263-268, İstanbul, 2000.

Sayın, E., Batar, T., Solak, Ö., Yamık, A., Tufan, M. B., Tinkal Cevheri ve Bor Atıklarının Seramik Yapıştırıcısı ve Su Yalıtım Harcında Kullanımı, 6. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 428-437, İzmir, 2007.

Tunç, M., Yapici, S., Kocakerim, M., Yartasi, A., The Dissolution Kinetics of Ulexite in Sulphuric Acid Solutions, 4. Uluslararası Bor Sempozyumu, IBS09, Eskişehir, 2009.

URL-1- https://www.boren.gov.tr/Sayfa/rezervler/26

BOROJİPSİN $(NH_4)_2HPO_4$ ÇÖZELTİSİNDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİNİN OPTİMİZASYONU

Havva Mumcu Şimşek[1]*, Rövşen Guliyev [2], Ayşe Vildan Beşe[3]

[1]Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Osmaniye, Türkiye (havvamumcu@osmaniye.edu.tr)

[2]Ardahan Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Ardahan, Türkiye (rovsenguliyev@ardahan.edu.tr)

[3]Atatürk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Erzurum, Türkiye (vbese@atauni.edu.tr)

ÖZET

Bu çalışmada, borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltisinde çözündürülmesinin optimizasyonu "Taguchi Yöntemi" kullanılarak incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı (30-50 ^oC), katı-sıvı oranı(0,05-0,1 g mL^{-1}), diamonyum hidrojen fosfat konsantrasyonu(1,5-2,5 M) ve reaksiyon süresi (40-80 dk) parametre olarak seçilmiştir. Borojipsin çözünmesinin maksimum olduğu optimum çalışma şartları: reaksiyon sıcaklığı; 50°C, katı-sıvı oranı: 0,1 g mL^{-1}, $(NH_4)_2HPO_4$ konsantrasyonu: 2,5 M ve reaksiyon süresi; 40 dakika olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda borojipsin %92,55'i çözündürülmüştür.

Anahtar kelimeler: Borojips, diamonyum hidrojen fosfat, Taguchi metodu, Optimizasyon

GİRİŞ

Günümüzde endüstrileşmedeki hızlı artış, çevreyi tehdit eden atık üretimini de beraberinde getirmektedir. Pek çok atık çevre kirliliği açısından potansiyel bir kirletici olmasının yanı sıra, uygun yöntemler kullanıldığında değerli ikincil kaynaklar olarak dikkat çekicidir. Atıkların tekrar ürüne dönüştürülmesi, hem ekonomik, hem de çevre ve canlı sağlığı açısından oldukça önemlidir. Türkiye, Dünyada bor rezervinin yaklaşık %72'sine sahiptir. Ülkemizde, bor minerallerinden bor içerikli birçok ürün elde edilmektedir. Bu ürünlerden en önemlisi % 56 B_2O_3 ihtiva eden borik asittir. Borik asit, kolemanitin ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda aşağıdaki reaksiyona göre üretilmekte ve yan ürün olan borojips açığa çıkmaktadır (Taylan vd 2004).

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 6H_3BO_3 + 2CaSO_4.2H_2O \quad (1)$$

Borojips düşük çözünürlüğü nedeniyle borik asit çözeltisinden kolayca ayrılır (Taylan vd 2004). Türkiye'nin Balıkesir ilinin Bandırma ilçesinde ve Kütahya ilinin Emet ilçesindeki Eti Maden İşletmeleri Tesislerinde yılda yaklaşık 385 bin ton borik asit üretilmekte ve 1155 bin ton borojips oluşmaktadır (Yünlü 2016). Borojips atığının içeriğinde %3-7 B_2O_3 bulunmaktadır (Boncukçuoğlu *et al.* 2002a; Metin 2007). Bu atık, genellikle açık arazilerde depolanmaktadır. Uygun olmayan depolama koşullarında, yağmur sularının etkisi ile borojipste bulunan B_2O_3 çözünür, toprak ve suya karışır. Toprak ve suda belirli bir düzeyin üzerinde bulunan bor toksik etki gösterdiğinden dolayı çevre açısından tehdit oluşturmaktadır. Aynı zamanda, artan atıkların depolanması için daha fazla alana ihtiyaç duyulmakta ve bu depoların yapılması üretim maliyetini artırmaktadır.

Çevrenin korunması ve kaynakların daha etkin bir şekilde kullanılması, atıkların değerlendirilmesi ile mümkündür. Literatürde borojipsin tuğla (Christogerou 2009), seramik (Genç vd 1998; Kavas vd 2005), cam, (Yaman vd 1998), çimento (Erdoğan ve Demirbaş 1992; Elbeyli *et al.* 2003) ve gübre üretimlerinde (Chou 1996; Guliyev 2015, Mumcu Şimşek *et al.* 2018) kullanılabilirliğinin araştırıldığı pek çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmanın amacı; atık borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözündürülmesinin optimum koşullarını belirleyerek bor içerikli gübre üretimi için alt yapı oluşturmaktır.

YÖNTEMLER

Deneylerde kullanılan borojips, Emet Borik Asit Fabrikalarında elde edilmiştir. -150 mμ boyutundaki borojps örnekleri laboratuvar ortamında kurutularak kullanılmıştır. Her biri 3 seviyeli olan 4 parametre incelenmesi öngörüldüğünden dolayı, $L_9(3^4)$ ortagonal dizini (Tablo 1) deney planı olarak seçilmiştir(Phadke 1989). Çalışmada kullanılan parametre ve seviyeleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. $L_9(3^4)$ Ortagonal deney planı

Deney No	Parametre ve Seviyeleri			
	A	**B**	**C**	**D**
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Tablo 2. Optimizasyon denemelerinde kullanılan parametre ve seviyeleri

	Parametreler	Seviyeler		
		1	**2**	**3**
A	Sıcaklık (^oC)	30	40	50
B	Katı/SıvıOranı ($g.mL^{-1}$)	0,050	0,066	0,100
C	Konsantrasyon (M)	1,5	2,0	2,5
D	Zaman(dk)	40	60	80

Taguchi yöntemi, sayıca fazla olan parametreleri ikiden çok seviyede araştırma olanağı sunmasının yanı sıra, deneye etki eden parametreleri kontrol edilebilenler ve kontrol edilemeyenler olarak iki kısımda araştırmaya imkân verir. Ayrıca istenen performans değerini ayarlayıp, hedef civarındaki değişkenliği minimum yapar ve deney koşullarında bulunan sonuçların pilot ölçekte üretim sonucunda da benzer değerlerde bulunmasını sağlar (Küçük 2003). Optimum seviyelerdeki parametreleri belirlenmesi için aşağıdaki performans eşitlikleri kullanılır:

Daha büyük daha iyi;

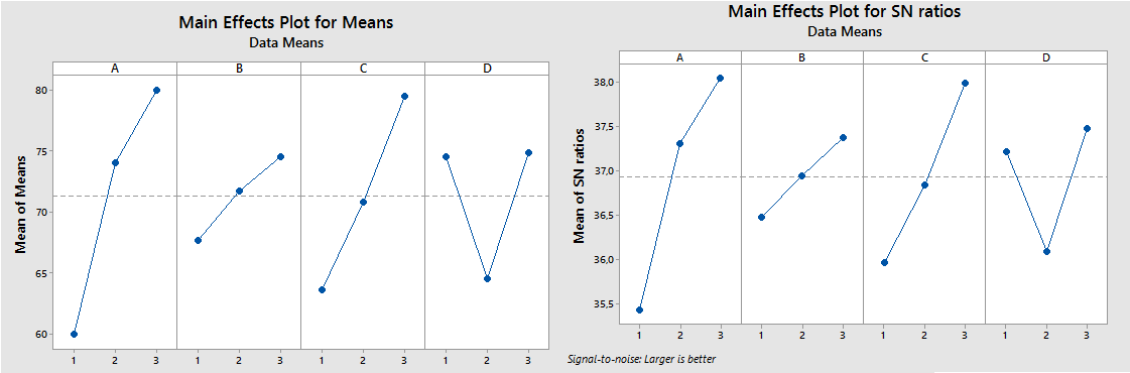
$$SN_L = -10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{y_i^2}\right) \quad (2)$$

Daha küçük daha iyi;

$$SN_S = -10 \log\left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} {y_i}^2\right) \quad (3)$$

BULGULAR VE TARTIŞMA

Borojipsin di-amonyum hidrojen fosfat çözeltisi ile reaksiyonunun optimum şartlarının belirlemek için elde edilen veriler Minitab paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Optimizasyon kriteri olarak daha büyük daha iyi performans istatistiği (Eşitlik 2) kullanılmıştır. Deneyler farklı sıra ve zamanda iki kez tekrarlanmış, hesaplamalarda iki deneyden elde edilen verilerin ortalaması kullanılmıştır. Şekil 1 her parametrenin performans istatistiği üzerini göstermektedir.



Şekil 1. Parametrelerin performans istatistiği üzerine etkisi

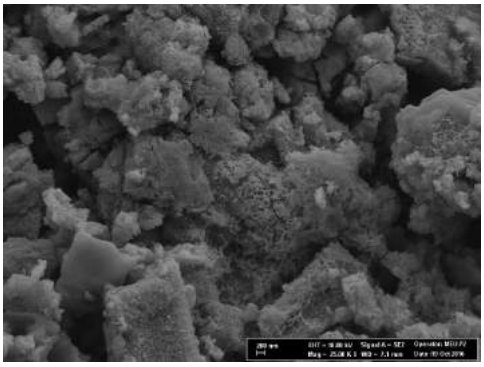
Şekil 1'deki grafiklerinde maksimum noktaların sayısal değeri, ilgili parametrenin en iyi değerini göstermektedir. Çözünmenin maksimum olduğu optimum koşullar; reaksiyon süresi; 40 dakika, sıcaklık 50°C, katı-sıvı oranı; 0,1 $g.mL^{-1}$ ve konsantrasyon 2,5 M olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda yapılan doğrulama deneyi sonucu elde edilen deneysel çözünme değeri ve tahmin edilen çözünme değeri güven aralığıyla beraber Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Optimum çalışma şartları, gözlemlenen ve tahmin edilen çözünme değerleri

Parametreler		**Değer**	**Seviye**
A	Sıcaklık (°C)	50	3
B	Katı/Sıvı Oranı ($g.mL^{-1}$)	0,1	3
C	Konsantrasyon (M)	2,5	3
D	Zaman (dk)	40	1
1. Deneme: çözünen $CaSO_4$ (%)		92,02	
2. Deneme: çözünen $CaSO_4$ (%)		93,08	
Ortalama çözünen $CaSO_4$(%)		92,55	
Tahmin edilen $CaSO_4$(%) değeri		94,64	
Güven aralığı		91,26-98,02	

Deney sonuçları, hesaplanan güven aralıkları içerisinde olduğu için tasarımın doğru olduğu kabul edilebilir (Küçük 2006; Korucu 2010).

Aşağıda yapılan doğrulama deneyleri sonunda elde edilen katının SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2. Optimum çalışma şartlarında yapılan doğrulama deneyinin SEM fotoğrafı

(200 nμ)

SONUÇLAR

Sonuç olarak belirlenen optimum şartlarda borojipsin tahmin edilen çözünme değeri %94,64, gözlenen çözünme değeri ise ortalama %92,55 olarak belirlenmiştir. Tahmin edilen değerin deneysel değere çok yakın çıkması, parametreler arasında iç etkileşimin olmadığını ve modelin parametrelerin etkisini açıklamakta yeterli olduğunu göstermiştir. Bu çalışmadan elde edilen veriler, borojips ve diamonyum hidrojen fosfat reaksiyonu ile Borlu gübre üretimi için yapılacak çalışmalara ışık tutacaktır.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, M., Kocakerim, M.M., Tosunoglu, M., Utilization of borogypsum as set retarder in Portland cement production. Cement and concrete research, 32, 471- 475, 2002.

Chou, M. I. M., Rostam-Abadi, M., Lytle, J. M., Manufacture of ammonium sulfate fertilizer from gypsum-rich byproduct of flue gas desulfurization: A prefeasibility cost estimate. Preprints of Papers, American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 41, 1996.

Christogerou, A., Kavas, T., Pontikes, Y., Koyas, S., Tabak, Y., and Angelopoulos, G. N., Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics. Ceramics International, 35 (1), 447-452, 2009.

Elbeyli, İ.Y., Derun, E., Gülen, J., Pişkin, S., Thermal analysis of borogypsum and its effects on the physical properties of Portland cement, Cem. Concr. Res. 33, 1729–1735, 2003.

Erdoğan, Y., Demirbas, A., Utilization of borogypsum for cement, Cement and Concrete Research, 22 (5), 841-844, 1992.

Genç, S., Sevinç, V., Özseker, A., and Çaki, M., Etibank kırka boraks işletmesi konsantratör atığının sir hammaddesi olarak değerlendirilmesi. 4.Seramik Kongresi, Sakarya, 1998.

Guliyev, R., An investigation of borogypsum utilization for the productıon of triple superphosphate containing boron fertilizers. Environmental Sciences and Ecology, 24, 748-754, 2015.

Kavas, T., Olgun, A., Erdogan, Y., Setting and hardening of borogypsum–Portland cement clinker–fly ash blends. Studies on effects of molasses on properties of mortar containing borogypsum. Cement and concrete research, 35 (4), 711-718, 2005.

Küçük, Ö., Üleksitten monosodyum pentaborat üretimi. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2003.

Küçük, Ö., Application of Taguchi method in the optimization of dissolution of ülexite in (NH4)Cl solutions. Korean Journal of Chemical Engineering, 23, 21-27, 2006.

Korucu, H., Kükürt dioksit ile doyurulmuş sularda kolemanit cevherinin optimizasyonu, Yüksek lisans tezi, Atatürk üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum, 2010.

Metin, T., Kimyasal atık alçılarının zemin stabilizasyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen bilimler Enstitüsü, Balıkesir, 2007.

Mumcu Şimsek, H., Guliyev, R., Beşe, A.V., Dissolution Kinetics of Borogypsum in Di-Ammonium Hydrogen Phosphate Solutions. Internatıonal Journal of Hydrogen Energy 43(44), 20262-20270,2018.

Phadke, M. S., Quality engineering using robust design.61-292, Prentice Hall, New Jersey, 1989.

Taylan, N., Gürbüz, H., Cenk, B., Bulutcu, N., Sulu ortamda kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyon kinetiğinin incelenmesi, İTÜ Kimya- Metalurji Fakültesi, İstanbul, 2004.

Yünlü, K., Bor. Boren Yayınları, 135s, Ankara, 2016.

Yaman, C., Maraşoğlu, M., Bor minerali atıklarından üretilen camsı maddenin olası kullanım alanları. 4.Seramik Kongresi, Eskişehir, 1998.

Türk Maden Hukukunda Bor Madenlerinin Düzenlenişi

Regulations on Boron Mines in Turkish Mining Law

Av.Prof.Dr.Mustafa TOPALOĞLU [1]

[1]Özyeğin Üniversitesi/Topaloğlu Avukatlık Bürosu (mt@mustafatopaloglu.av.tr)

ÖZET

Dünyadaki bor madeni yataklarının %73,4'ü Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye aynı zamanda %59'luk bor üretimiyle dünyada birinci sırada yer almaktadır. Ülkemizde ilk bor işletmesi Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir. Daha sonra yabancı şirketlerin hakimiyeti altında bulunan bor üretimi düşük seviyede kalmıştır. 1978 yılında 2172 sayılı Kanun'dan sonra bor madenlerinin işletilmesinin Devlet eliyle yapılmasına karar verilmiştir. Bor ruhsatlarının işletmesinin Etibank'a devrinden sonra bor üretiminde oldukça büyük oranlarda artış gözlemlennmiştir. 1983 yılında çıkarılan 2840 sayılı kanunla bor madenlerinin işletmesi Devlet eliyle yapılacağı ilkesi korunmuştur. 1985 tarihinde yürürlüğe giren 3213 sayılı Maden Kanunu'nda borla ilgili 2840 sayılı Kanun hükümleri saklı tutulmuştur. Çalışmamızda bor madenlerin yasal gelişimi ve bu konudaki Danıştay Kararları da dikkate alınarak incelenmiştir.

ABSTRACT

The 73.4% of the World boron reserves are located in Turkey. Turkey also ranks first in the World with a 59% boron production. It is known that the first boron operation has started with a 20-year operating privilege given to a French company in 1865 according to the Maadin Nizamnamesi –the Mining Code. Then, the boron production which was under the domination of foreign companies, has remained low. In 1978, after the Law No. 2172, it was decided that the operation of the boron mines shall be conducted by the State. After the transfer of the operation of the boron licenses to Etibank, boron production has increased considerably. With the Law No. 2840 came into force in 1983, the principle that the operation of the boron mines shall be conducted by the State has been preserved. The provisions of the Law No.2840 relating to boron mines are remaining in force in the Mining Law No. 3213 entered into force in 1985. The legal development of boron mines and the decisions of the Council of State on this issue have been examined in our study.

GİRİŞ

Bor, element olarak 19. yüzyılda kullanılmaya başlanmıştır. Ancak bileşenleri daha eski zamanlardan beri bilinmektedir. Türkiye'de Bor Cevherlerinin varlığının bilinmesi Romalılara kadar uzanmaktadır. İlk verimli madencilik işletmeciliğine ise, 1861 yılında Balıkesir-Susurluk Sultançayır, Pandermit yataklarında Fransız "Companie Industriel Des Mazures" firması tarafından başlanmıştır. Osmanlı Devleti bu şirketin işletme hakkını 1883 yılında kaldırarak üç yıl sonra İngiliz-İtalyan şirketi "Cove-Hanson" şirketine vermiştir. Bu şirket de daha sonra "Borax Consolidated Ltd." şirketine dönüştürülmüştür.

Bu arada ülkemizdeki bor potansiyelinin aranmasına ve işletilmesine yönelik olarak 1927 yılına kadar 642 yabancı şirkete işletme imtiyazı verilmişse de 1944 yılında büyük bir kısım millileştirilmiş, ancak "Borax Consolidated Ltd." unvanlı İngiliz şirketi varlığını 1950 yılında rezervlerinin tükenmesine kadar sürdürmüştür.

Lozan Barış Görüşmeleri sırasında gerçekleştirilen İzmir İktisat Kongresi (17 Şubat-4 Mart 1923) Cumhuriyet döneminde izlenecek ekonomik politika benimsenmiştir. İzmir İktisat Kongresi'nin sanayi ve sorunları bölümünde sanayi bankalarının kurulmasından söz edilmektedir. Bu doğrultuda, 1924 yılında İş Bankası ve 1925 yılında maden işletme ve madencilik sektörüne kredi sağlama amacıyla Sanayi ve sanayileşme politikaları doğrultusunda yabancı sermaye, kömür, bakır ve krom maden işletmeciliği başta olmak üzere, bu sektöre ortaklıklar şeklinde girmiştir. Bu dönemde Devlet, özel sektörün gelişmesini teşvik etmek amacıyla, 28 Mayıs 1927'de 1055 sayılı Teşvik Yasası'nı çıkarmıştır. 1923 yılında başlayan bu model istenen başarıyı sağlayamamış ve 1932 yılında yeni bir değerlendirme ile devletçilik politikaları benimsenmiştir.

1930'lu yıllara kadar, gerek Osmanlı Dönemi ve gerekse Cumhuriyet Döneminde, ülkenin doğal kaynaklarının tespitine yönelik bilimsel çalışmalar yapıldığını söylemek mümkün değildir. Bu belirsizliğin ortadan kaldırılması amacıyla maden aramalarına başlanması gerektiği bilinciyle 14 Haziran 1935 yılında Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA) kurulmuştur. Aynı gün (14 Haziran 1935) MTA ile birlikte 2805 sayılı Kanun ile, madencilik, enerji üretimi ve dağıtımı alanlarında faaliyet göstermek üzere ETİBANK kurulduğunu görmekteyiz.

2805 sayılı Kuruluş Kanununun 5. Maddesiyle ETİBANK'a MTA'nın araştırmaları sonucunda verimliliği ve işletilebilirliği tespit olunan sahalarda Bakanlığın onayı ile işletmeler kurup, üretimi gerçekleştirmek görevleri verilmiştir. MTA, ekonomik değere haiz sahaları ilgili Bakanlık kanalıyla ETİBANK' a devretmeye, ETİBANK da bu kaynakları işletmeye zorunlu kılınmışlardır.

II. Dünya Savaşından sonra arama faaliyetleri yaygınlaştırılarak 1950 yılında Balıkesir-Bigadiç'te, 1952 yılında Bursa-Mustafa Kemalpaşa bölgesinde bor (Kolemanit) yatakları bulunmuştur. Bu arada dünyanın en büyük sodyum tuzu (Boraks-Tinkal) yatağı Eskişehir-Kırka Sarıkaya Boraks (Tinkal) yatağı Türk Vatandaşları tarafından 1950-1960 yılları arasında bulunmuş olup, 1962 yılında ruhsatları ile birlikte İngiliz "Borax Consolited Ltd." şirketinin eline geçmiştir. Balıkesir ve Eskişehir bölgelerindeki bor yataklarına sahip olan İngiliz "Borax Consolited Ltd." şirketi boraks cevherinin değerinin artması ile birlikte Eskişehir-Kırka'daki boraks yataklarını özel madencilerden devralmaya başlamış ve bu yatakları "Türk Boraks" adı altında işletmiştir. Devir işlemlerindeki eksiklikler nedeni ile "Türk Boraks" şirketinin imtiyazı 1968-1969 yıllarında ETİBANK'a devredilmiştir. ETİBANK'ın elindeki Kırka ve Emet'teki cevherlerin değerlendirilmesi için maden yatakları gerektiği şekilde işlenmiş ve geliştirilmiştir. Özel sektör Emet, Bigadiç ve Kestelek'teki sahalarda önemli bir yatırıma girişmeden ürettiği iyi kaliteli cevheri düşük fiyatla satarak, ETİBANK'ın ürettiği ve değerlendirdiği bor ürünlerinin satışını engellemiştir. Ulusal maden politikamızdaki düzensizlik ve kararsızlık nedeni ile dış piyasalarda kendi bor ürünlerimize, ihraç ettiğimiz cevherlerimize rakip olunmuştur.

1970 li yıllara kadar ülkemiz bor üretim ve ihracatı büyük İngiliz şirketinin elinde ve kontrolünde kalmıştır. Bu şirket tarafından rezervler küçük gösterilmiş ve Türkiye'nin dünya bor piyasasına girmesi engellenmiştir. Bor sahalarının 01.10.1978 tarihinde 2172 sayılı Kanun

kapsamındaki ülkedeki bütün bor sahalarının ruhsatı Etibank'a devredildikten sonra ülkemizin maden ihracatı içindeki bor cevherinin payı %50 civarına yükselmiştir.

2172 SAYILI KANUN VE BOR MADENLERİNİN ETİBANK'A DEVRİ

04.10.1978 Tarihinde kabul edilen 2172 sayılı Kanun, 14.10.1978 tarih ve 1634 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. 2172 sayılı Kanun belirli bölgelerde belirli cins madenlerin Devletçe aranmasına ve işletilmesi ile özel sektörün elinde bulunan arama ruhsatları ile işletme haklarının geri alınması hususunda Bakanlar Kurulu'na yetki veriyordu. Başbakan Ecevit'in başkanlığında toplanan Bakanlar Kurulu çıkardığı üç adet Kararnameyle hangi bölgelerde demir, kömür ve bakır madenlerinin Devlet eliyle işletileceğini belirlemiş ve bu bölgelerde dokuz adet bor, altı adet asfaltit, 79 adet linyit ve 84 adet demir sahasının işletilmesi, özel sektörden alınarak Devlet kuruluşlarına verilmiştir. Bor madenlerinin işletilmesi de söz konusu kararnamelerden 7/16681 sayılı Bakanlar Kurulu Kararnamesiyle bor madenleri Etibank'a devredilmiştir.

2172 sayılı Kanunun çıkarılma amacı olarak özel sektörün maden işetmelerine yeterli yatırım yapmaması, Devletin maden işletmelerini yeterli denetleyememesi gösterilmiştir. Özellikle 1970 yılından sonra ABD ve NATO'nun bor madenini stratejik bir maden olarak tanımlamasının da etkisi olmuştur.

2172 sayılı Kanunun Anayasa'ya aykırılığı iddiası ile Anayasa Mahkemesi'nde ana muhalefet partisi olan Adalet Partisi tarafından iptal davası açılmıştır. Anayasa Mahkemesi, 21.06.1979 gün ve E.1979/1, K.1979/30 sayılı kararıyla maden ruhsatlarının idari izin niteliğinde olduğunu ve idare hukukunda ruhsat ve imtiyaza son vermeye ilişkin "rachat" hükümlerinin yeterli bulunmadığından ayrı bir kanun çıkarılmasını gerekli kıldığı ve 2172 sayılı Kanun'un kamulaştırma ve devletleştirme niteliğinde de olmadığından Anayasa'ya aykırı olmadığına hükmetmiştir. Anayasa Mahkemesinin anılan kararının gerekçesi şu şekildedir:

"*Davacı, yasanın tümü yönünden Anayasa'ya aykırı olduğu savının gerekçesi olarak, Anayasa'nın 131. maddesinde ormanlar için Devlet yararına bir tekel öngörülmesine karşı, madenlerle ilgili hükümleri içeren 130. maddede Devletin yanında özel teşebbüsün çalışmasına da olanak sağlandığına göre, özel teşebbüse bir yasa ile verilen bu iznin ancak yine bir yasa ile ve "kamu yararı" öğesinin yargı denetimine olanak sağlar biçimde yasada açıkça belirtilmesi koşuluyla geri alınabileceğini, bunun yönteminin ise Anayasa'nın 38. ve 39. maddelerinde kamulaştırma ve devletleştirme olarak belirtildiğini, iptali istenen yasanın bu yönlerden Anayasa'nın 38. 39. 114. ve 147. maddelerine aykırı olduğunu, ayrıca, yasa ile Bakanlar Kuruluna verilen yetkinin, Anayasa'nın 64. maddesinde gösterilen yasa hükmünde kararnamenin koşullarına da uygun bulunmadığını ileri sürmektedir.*

Gerek davacı tarafından ileri sürülen Anayasa'ya aykırılık savlarının, gerek bu konuda ortaya çıkan başka sorunların gereği gibi tartışılıp kesin bir sonuca varılabilmesi, öncelikle, iptali istenen yasanın, konusu, içeriği ve kapsamı bakımından taşıdığı özelliklerin ortaya konulmasına ve yasanın, ilgili Anayasa maddeleri yanında, maden hukukunu düzenleyen öteki hükümlerle olan ilişkisinin belirtilmesine bağlıdır.

Anayasa'nın 130. maddesi, doğal zenginlikler ve kaynaklarının Devletin "hüküm ve tasarrufu" altında olduğunu açıkladıktan sonra, bunların aranması ve işletilmesi hakkının Devlette olduğu ilkesini koymaktadır. Maddenin son tümcesi ise, bu ilkeden ayrık olarak, arama ve işletmenin, Devletin özel teşebbüsle birleşmesi yoluyla ya da doğrudan özel teşebbüs eliyle

yapılabilmesini yasanın açık iznine bağlı tutmaktadır.
Bu maddenin, Anayasa'mızın sosyal içeriğini belirleyen önemli hükümlerden biri olduğunda kuşku yoktur. Ancak, söz konusu Anayasa hükmünün bu davada üzerinde özellikle durulması gereken yönü, madenlerin ve bunların aranma ve işletilmesinin hukuksal niteliğini belirtmekte olmasıdır.

Gerçekten, Devletin hüküm ve tasarrufu altında olan doğal zenginlikler ve kaynaklarının aranma ve işletilmesinin ilke olarak Devletin görevi sayılması, Anayasa Koyucunun bu isleri "kamu hizmeti" niteliğinde gördüğünün açık kanıtıdır. Böyle olunca da, maddenin son tümcesi uyarınca özel teşebbüsün madenî Devletle birlikte ya da tek başına arayıp işletebilmesi, başka bir deyişle bu kamu hizmetinin özel teşebbüs eliyle veya onun katılmasıyla görülebilmesi, Devletin arama izni vermesi ya da Devletle özel teşebbüs arasında işletme konusunda bir "yönetsel sözleşme" yapılması zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır.

3/3/1954 günlü, 6309 sayılı Maden Yasası, Anayasa'nın 130. maddesinin son tümcesinde sözü edilen "izin" i vermektedir. Bu yasa ile Özel teşebbüse madencilik alanında etkinlikte bulunma olanağı tanınmakta, aslında, Devletçe yerine getirilmesi gereken bu kamu hizmetinin, özel teşebbüsçe, Devletin gözetim ve denetimi altında nasıl yapılacağı gösterilmekte, yasa ve yönetsel sözleşme hükümlerine uyulmaması durumunda, Devlete, bu izni geri alma ve sözleşmeye son verme yetkisi tanınmaktadır.
İptali istenen 2172 sayılı Yasa İse, Maden Yasasında Öngörülmeyen başka bir sorunu ele almakta ve özel teşebbüsün yasaya ve yönetsel sözleşmeye aykırı bir davranışı bulunmasa bile, bu kamu hizmetinin doğrudan Devletçe yerine getirilmesi zorunluğunun ortaya çıkması durumunda, Devletin "izin" e ve "sözleşme" ye nasıl son verebileceğini ve son vermenin hangi sonuçları doğuracağını düzenlemektedir.

Yönetim hukukunun genel ilkelerine göre, yönetsel izin ve sözleşmelere yönetimce tek yanlı olarak her zaman son verilebilir. Ancak, maden işletmesinin Anayasa'nın 130. maddesinden kaynaklanan Özgün nitelikleri ve özellikle işletmenin öğelerinden birini oluşturan maden rezervinin Devletin "hüküm ve tasarrufunda" bulunması nedeniyle burada yönetim hukukunun genel ilkelerinin -söz gelimi "rachat" hükümlerinin- tümüyle uygulanmasına olanak bulunmadığından. Yasa Koyucunun, bu konuda özel bir yasal düzenleme getirmeyi gerekli gördüğü anlaşılmaktadır.

Bu açıklamalardan çıkan ilk sonuç, iptali istenen yasanın, kimi yönetsel izin ve sözleşmelere Devletçe son verilmesi konusunu düzenlemekte olduğu ve izin hakkına ya da sözleşmesine son verilen özel teşebbüsün elindeki taşınmazların kamulaştırılmasına ilişkin hükümleri içermekle birlikte, bir "devletleştirme yasası" sayılmasına olanak bulunmadığıdır.
Böyle olunca da, iptali istenen yasanın Anayasa'nın devletleştirmeye ilişkin 39. maddesine aykırılığından söz edilemez."

Bu arada hükumet değişikliği olmuş ve Adalet Partisi iktidara gelmiştir. Başbakan Süleyman

Demirel'in başkanlık ettiği Bakanlar Kurulu'nun 10.1.1980 gün ve 8/58 sayılı kararıyla 2172 sayılı Kanun'a dayalı olarak çıkarılan dört adet Kararnameye ilişkin bütün işlemleri aşağıdaki gerekçe ile durdurmuştur:

"*Bazı madenlerin Devletçe aranması ve işletilmesine dair 31.10.1978 tarihli ve 7/16681, 7/16682, 7/16699 ve 28.11.1978 tarihli ve 7/16826 sayılı Kararnameler gereğince yapılan bütün işlemlerin durdurulması (...) kararlaştırılmıştır."*

Bakanlar Kurulu'nun 5.6.1980 gün ve 8/932 sayılı kararıyla da yukarıda belirtilen madenlerin Devlet eliyle işletilmesine ilişkin yukarıda belirtilen Bakanlar Kurulu Kararları yürürlükten kaldırarak bunlara dayanılarak arama ruhsatnameleri ve işletme hakları geri alınan madenlere ait arama ruhsatnameleri ve işletme haklarının eski ruhsatname ve işletme hakkı sahiplerine iadesine karar verilmiştir.

Ancak Danıştay Dava Daireleri Kurulu 27.6.1980 gün ve E.1980/611 sayılı kararıyla iadeye ilişkin söz konusu Bakanlar Kurulu kararının yürütmesini durdurduğundan iade işlemleri gerçekleşememiştir.

2840 SAYILI KANUN DÖNEMİ

12 Eylül Askeri Darbesinden sonra Milli Güvenlik Konseyi tarafından 13.06.1983 tarih ve 18076 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan 2840 sayılı Bor Tuzları, Trona ve Asfaltit Madenleri ile Nükleer Enerji Hammaddelerinin İşletilmesini, Linyit ve Demir Sahalarının Bazılarının İadesini Düzenleyen Kanun'u yürürlüğe koymuştur. 2840 sayılı Kanun, 2172 sayılı Devletçe İşletilecek Madenler Hakkında Kanun" la kamu kuruluşlarına devredilen maden haklarını yeniden düzenlemek amacıyla çıkarılmıştır.

2840 sayılı Kanun 8. maddesiyle 2172 sayılı Kanun'u ve bu Kanun'a göre çıkarılan 1978 tarihli dört adet Bakanlar Kurulu kararını yürürlükten kaldırmıştır. Bunların yerine 2.maddesiyle 2840 sayılı Kanunun 2.maddesinde ise "*Bor tuzları, uranyum ve toryum madenlerinin aranması ve işletilmesi Devlet eliyle yapılır. Bu madenler için 6309 sayılı Maden Kanunu gereğince gerçek ve özel hukuk tüzelkişilerine verilmiş olan ruhsatlar iptal edilmiştir.*" hükmünü getirmiştir. Bu şekilde Bor madenlerinin Devlet eliyle işletileceği doğrudan kanun hükmü haline getirilmiş ve bunlar için 6309 sayılı Kanuna göre özel sektöre verilmiş maden ruhsatlarının el koyma yoluyla değil de açıkça kanunen iptal edildiği öngörülmüştür.

Bundan başka Geçici Maddesiyle de "*Bor tuzları sahalarında eski ruhsat sahipleri tarafından çıkarılmış cevher, bakiye yığını, cüruf stokları ve pasalar üzerinde bunları çıkaranların her türlü hakları bu Kanunun yürürlüğe girdiği tarihten itibaren onsekiz ay içinde sona erer ve ilgili kamu kuruluşunun uhdesine geçer*." hükmüne yer vererek, iptal edilen özel sektöre ait bor madeni ruhsat sahalarında daha önce üretilmiş cevher, bakiye yığını, cüruf stokları ve pasaların değerlendirilmesi için on sekiz ay süre verilmiştir. On sekiz ay içinde değerlendirilmeyen ve daha doğrusu sevki yapılmayan bor madenine ilişkin üretilmiş cevher, bakiye yığını, cüruf stokları ve pasalar üzerinde gerçek kişiler ve özel hukuk tüzel kişilerinin mülkiyeti sona ererek bunların Devletin hüküm ve tasarrufuna geçeceği belirtilmiştir.

3213 SAYILI MADEN KANUNDAN SONRAKİ GELİŞMELER

Özal dönemi ile birlikte yapılan önemli kanun değişikliklerinden birisi de, 6309 sayılı Maden Kanunun yürürlükten kaldırılarak yerine 3213 sayılı Maden Kanunun yürürlüğe konmasıdır. 3213 sayılı Maden Kanunu ile önceki kanun döneminde yaşanan bazı olumsuzluklar giderilmek istenmiştir.

3213 sayılı Maden Kanunu 49. maddesiyle bor madeni ile ilgili özel hükümler sevketmiştir. 15.06.1985 tarihinde yürürlüğe giren 3213 sayılı Maden Kanunun 49.maddesi, "15.06.1985 tarihinde kabul edilerek yayımlanan 3213 sayılı Maden Kanunun 49. maddesinde "*2840 sayılı Maden Kanunu hükümleri saklıdır. Ancak, bu kanunun yürürlük tarihinden sonra bulunacak bor, trona ve asfaltit madenlerinin aranması ve işletilmesi bu kanun hükümlerine tabidir.Bunların ihracatına ait usul ve esaslar Bakanlar Kurulu'nca tespit edilir*." hükmünü içermektedir.

Aynı zamanda bor madeni, 3213 sayılı Maden Kanunun 2.maddesine göre "Bor tuzları (Kolemanit, Ulexit, Borasit, Tinkal, Pandermit) veya veya diğer bileşiminde en az %10 B_2O_3 bulunan bor mineralleri" sanayi madeni olarak sayılmış ve 5177 sayılı Kanunla da IV(a) Grubu maden olarak sınıflandırılmıştır.

Kimi hukuk çevrelerinde *"Ancak, bu kanunun yürürlük tarihinden sonra bulunacak bor, trona ve asfaltit madenlerinin aranması ve işletilmesi bu kanun hükümlerine tabidir"* hükmünden hareket ederek 3213 sayılı Kanun'un yürürlüğe girdiği 15.06.1985 tarihinden sonra bor madeni için özel kişilerin de maden ruhsatı alabileceği şeklinde yorumlar yapılıyordu.

5177 sayılı Kanunla yanlış anlamaları önlemek için 3213 sayılı Maden Kanunun 49. maddesinde "*2840 sayılı Kanun hükümleri saklıdır. Bu Kanunun yürürlük tarihinden önce bulunmuş ve sonra bulunacak bor madenlerinin aranması ve işletilmesi 2840 sayılı Kanun hükümlerine tabidir."* şeklinde bir değişiklik yapılmıştır. Esasen bu değişiklik önceki maddedeki özensiz ifadeden kaynaklanmıştır. Zira *"2840 sayılı Kanun hükümleri saklıdır*" ifadesi, aynı Kanunun 2.maddesinde yer alan "*Bor tuzları, uranyum ve toryum madenlerinin aranması ve işletilmesi Devlet eliyle yapılır."* hükmüne atıftır. Dolayısıyla her hâlükârda bor tuzlarının işletilmesi Devlet eliyle yapılacak ve bu konuda gerçek kişilerle özel hukuk tüzel kişilerinin maden ruhsat sahibi olmalarına imkan veren 3213 sayılı Maden Kanunun 6.maddesi uygulanmayacaktır.

Ancak 2840 sayılı Kanunu'nun 2.maddesi gereği bor tuzları üzerindeki işletme ruhsat haklarına ancak Devlet sahip olabilecek ve işletmesinin de Devletin yetki verdiği ETİ Maden İşletmeleri tarafından yürütülecektir. Devlet eliyle işletme dışında, bor işletme ruhsatları da tamamen 3213 sayılı Maden Kanunu hükümlerine tabidir. Ayrıca 3213 sayılı Maden Kanunu'nun 24/XIII maddesinde "*Ereğli Kömür Havzasındaki taşkömürü ve 2840 sayılı Bor Tuzları, Trona ve Asfaltit Madenleri ile Nükleer Enerji Hammaddelerinin İşletilmesini, Linyit ve Demir Sahalarının Bazılarının İadesini Düzenleyen Kanunda sayılan bor tuzu, toryum ve uranyum madenleri için bu maddede yazılı süreler uygulanmaz.*" denilmek suretiyle işletme ruhsatı süresi için diğer maden ruhsatları için öngörülen süre sınırının bor tuzları için uygulanmayacağı belirtilmiştir. Belirtilen bu iki yasal istisna dışında bor tuzlarının işletilmesi tamamen 3213 sayılı Maden Kanunu hükümlerine tabidir. Dolayısıyla bor tuzlarının ruhsatlarına da diğer madenler için 3213 sayılı Maden Kanununda öngörülen haklar ve kısıtlamalar uygulanır. Zira 2840 sayılı kanun bor tuzları için hak sahipliğinden başka herhangi bir hususta hüküm içermemektedir. Devlet eliyle de işletilse maden niteliğinde

olduğu kuşkusuz olan bor tuzlarının işletilmesinin, bakım ve muhafazasının bir kanun hükmüyle düzenlenmesi zorunluluktur. Bu Kanun da şimdilik 3213 sayılı Maden Kanunu olmalıdır.

Nitekim bor tuzlarından 28.02.2019 tarihinde yürürlüğe giren 7164 sayılı Maden Kanunun 14 maddesiyle değiştirilen 3213 sayılı Maden Kanunu 14.maddesi uyarınca ocak başı satış fiyatı üzerinden %3 oranında Devlet hakkı alınmaktadır. Hatta Maden Yönetmeliğinin m. 87 (29) "*Bortuzlarından konsantre/rafine/kalsine vb. işlemine tabi tutulduktan sonra satış fiyatının oluştuğu durumlarda ocak başı satış fiyatı, üçüncü fıkrada belirtilen giderler çıkarılarak oluşan fiyattır*." denilerek ocakbaşı fiyatının nasıl hesap edileceği gösterilmiştir.

Mülga Maden Kanunu Uygulama Yönetmeliği'nin 80(5) maddesi "*10/6/1983 tarihli ve 2840 sayılı Bor Tuzları, Trona ve Asfaltit Madenleri ile Nükleer Enerji Hammaddelerinin İşletilmesini, Linyit ve Demir Sahalarının Bazılarının İadesini Düzenleyen Kanunda sayılan bor tuzu madeni sahalarında, grubundaki diğer madenler için işletme izni verilmiş olması ve aynı alanda bor tuzu bulunmadığının veya rezervinin tükendiğinin tespiti halinde ruhsat, kamu kurum ve kuruluşlarına devredilebilir. Ancak daha sonra bu alanlarda bulunacak bor tuzu rezervleri ile ilgili hakların kullanımı ilgili kamu kuruluşuna aittir*." hükmünü içermektedir. Yürürlükte olan Maden Yönetmeliğinin 82(5) maddesine aynen aktarılan hükümde sözü edilen "ilgili kamu kuruluşu" Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'dür.

3213 sayılı Maden Kanunun Geçici 7. Maddesinde "*2840 sayılı Kanunun geçici maddesinde yer alan bor tuzları sahalarında eski ruhsat sahipleri tarafından çıkarılmış cevher, bakiye yığınları, cüruf stokları ve pasalar üzerinde bunları çıkaranların her türlü hakları için belirtilen 18 aylık pasa değerlendirme süresi 1986 Aralık ayı sonu olarak değiştirilmiş ve hakları ihya edilmiştir. Adı geçen malzemelerin nakliyeleri, ödenecek Devlet hakkı ile (...) yapılacak beyanlar bu Kanun hükümlerine tabidir*." hükmüne yer verilmiştir. Buna göre, 2840 sayılı Kanunun Geçici Maddesi uyarınca 13.12.1984 tarihinde dolacak olan bor tuz sahalarında bulunan cevher, bakiye yığınları, cüruf stokları ve pasaları çıkaran önceki ruhsat sahiplerinin hakları ihya edilmiş (tekrar canlandırılmış)ve bunları değerlendirme süresi 31.12.1986 tarihine kadar uzatılmıştır.Önceki ruhsat sahipleri söz konusu haklarını kullanırken sevk ettikleri varlıklarla ilgili 3213 sayılı Maden Kanunu'na göre Devlet hakkı ödemek ve işletme faaliyet raporu, imalat haritası ve bilanço vermek zorundadırlar.

BOR TUZLARININ DEVLETÇE İŞLETİLMESİNİN ANLAMI

Bor tuzlarınınDevlet eliyle üretiminden başka mevcut rafine bor ve ham bor satışlarının (ihracat ve yurtiçi) tek elden organize edilmesi yönlendirilmesi gereklidir. Çünkü bu ürünler birbirlerinin yerine ikame edilebilir niteliklerinden dolayı satış fiyatları ve miktarları açısından müşteriler nezdinde hassasiyet taşımaktadır.

Kırka/Eskişehir İşletmesinde : Konsantre Tinkal, Boraks Penta Hidrat, Susuz Boraks
Bigadiç/Balıkesir İşletmesinde: Konsantre Kolemanit, Öğütülmüş Kolemanit, Üleksit Konsantre
Emet/Kütahya İşletmesinde : Konsantre Kolemanit
Kestelek/Bursa İşletmesinde : Konsantre Kolemanit
Bandırma/Bursa Tesislerindee:Borik asit, Boraks Dekahidrat, Boraks Pentahidrat, Sodyum Perborat
üretilip iç ve dış pazara satılmaktadır.

Ancak, 2840 sayılı Kanun'un 2. maddesindeki "*Bor tuzları, uranyum ve toryum madenlerinin aranması ve işletilmesi devlet eliyle yapılır*" hükmündeki işletme ifadesinin bor tuzlarını ilgilendiren kapsamı konusunda zaman zaman tartışmalar yaşanmaktadır. Söz konusu husus ile ilgili olarak yasanın lafzında açıklayıcı ek bir ifade bulunmadığı gibi, gerek konuyla ilgili 2172 sayılı Yasa ve gerekse 2840 sayılı Yasanın gerekçelerinde konuya açıklık getirici herhangi bir husus yer almamaktadır.

Bununla birlikte, bugüne kadar, söz konusu "işletme" ifadesi bor madenlerinin aranmasından üretimine, zenginleştirilmesine, rafinasyonuna ve pazarlanmasına kadar uzanan bir çerçevede yorumlanmış ve bu yorum uygulamaya esas teşkil etmiştir.

Danıştay 1.Dairesinin 1.D. 1.5.2000 gün ve E.2000/50, K.2000/67 sayılı istişari görüşüne göre, 2840 sayılı Yasanın değişik 2 nci maddesi uyarınca bor tuzlarının aranması ve işletilmesinin devlet eliyle yapılması zorunluluğunun, bu madenin zenginleştirilmesini, rafinasyonunu ve pazarlamasını da kapsamaktadır. Bu nedenle Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından ham bor ve işlenebildiği ölçüde rafine bor olarak yurt dışına ihraç edilerek satılan bor tuzlarının, aynı şekilde yurt içinde isteyen Türk vatandaşı kişi ve firmalara da satılabilir. Yine, Yüksek Mahkeme, Türk vatandaşı kişi veya firmanın satın aldığı bor'u ülke içinde kuracağı tesislerde işleyip elde edeceği ürünleri yurt içinde veya yurt dışında satabilmesinde hukuki bir engel bulunmadığı görüşündedir.

Yine Danıştay, Etibank'ın tekel hakkının bor cevherinin topraktan çıkartılması ve konsantre edilmesi ile sınırlı olmadığı ve bundan sonraki rafinasyon ile uç ürün elde edilmesi safhalarını kapsadığını, Eti Holding'in yurt içi ve yurt dışı firmalara farklı davranmasının hakim durumun kötüye kullanılması oluşturmayacağına karar vermiştir. Danıştay 10.Dairesinin 31.12.2003 gün ve E.2001/4591, K.2003/5460 sayılı kararının gerekçesi şu şekildedir: *"2840 sayılı Yasanın 2. maddesi uyarınca bor tuzlarının aranması ve işletilmesinin Devlet eliyle yapılması zorunluluğunun, bu madenin zenginleştirilmesini, rafinasyonunu ve pazarlamasını da kapsadığı sonucuna varılmıştır.*

Danıştay 1. Dairesinin anılan kararında da belirtildiği üzere, 2840 sayılı Kanunun amacının bor tuzlarının maden sahasından çıkartılması, zenginleştirilmesi, rafinasyonu, bunlardan her türlü uç ürün elde edilmesi ve pazarlanmasının tek elden yapılmasıyla ülkenin Dünya bor pazarındaki etkinliğinin artırılarak borun en verimli şekilde değerlendirilmesini sağlamak olduğu dikkate alındığında, davacı şirketin, Etibank'ın tekel hakkının bor cevherinin topraktan çıkartılması ve konsantre edilmesi ile sınırlı olduğu ve bundan sonraki rafinasyon ile uç ürün elde edilmesi safhalarını kapsamadığı yolundaki iddiaları yerinde görülmemiştir.

Kaldı ki davacı şirketin konsantre kolemanit talebi doğrudan temel kaynak üretimi ile ilgili olup, bu konudaki tekel hakkının da Eti Holding A.Ş.'ye ait olduğu açıktır.

Davacının, yurt içindeki alıcılara konsantre kolemanit satılmayarak ayrımcılık yapıldığı iddiasına gelince;

Hakim durumda bulunan bir teşebbüsün ayrımcılık yapmasının ancak eşit durumdaki alıcılar bakımından söz konusu olup, yurtiçi ve yurtdışı alıcıların konumlarının farklı olması karşısında ayrımcılıktan söz edilemez."

Son olarak bor tuzlarını Devlet eliyle işletecek Eti Maden ile ilgili açıklama yapmak gerekir.2172 sayılı Kanun'un 3 ve 4. maddelerinde madenlerin Devlet adına ilgili iktisadi devlet kuruluşu tarafından devralınarak işletileceği öngörülmüştür. 2840 sayılı Kanun da 2172 sayılı sayılı Kanunu yürürlükten kaldırmış ancak bor tuzlarının Devlet eliyle işletilceği esasını korumuştur. Bu bakımdan bor tuzlarının iktisadi devlet teşekkülü olan ETİBANK'a

devredilmesi ve bu kurum tarafından işletilmesi kanun gereğidir. İktisadi Devlet Teşekküllerini düzenleyen 233 sayılı Kanun Hükmünde Kararname sadece bankacılık işiyle uğraşan iktisadi devlet kuruluşlarının anonim şirket şeklinde kurulabileceğini öngörmektedir. Yine 6762 sayılı eski Türk Ticaret Kanunu m. 466 (6102 sayılı yeni Türk Ticaret Kanunu m.519) hükmüne göre de holdingler ancak anonim şirket tipinde olabilirler. Bu bakımdan, bor tuzlarını işletecek olan iktisadi devlet teşekkülünün anonim şirket ve holding şeklinde yapılanması hukuka uygun değildir. Nitekim aynı hukuki sonuç, Danıştay 1.Dairesi'nin 26.05.1999 gün ve E.1999/66, K.1999/93 sayılı istişari görüşünde de ifade edilmiştir. Bu nedenle Eti Holding A.Ş.'nin 2004 yılında Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü olarak yapılandırılması son derece yerinde olmuştur.

SONUÇ

Stratejik bir maden olan bor tuzları Türk ekonomisi bakımından önemli bir zenginlik kaynağı niteliğindedir. Bu önemli zenginlik kaynağının 1978 tarihinden sonra 2172 sayılı Kanunla Devlet eliyle işletilmeye başlanması ile çok yüksek üretim seviyelerine ulaşılmış ve Dünya üretiminin %50'si seviyesi aşılmıştır. 2840 sayılı Kanunla da aynı ilke devam ettirilmiştir.

3213 sayılı Maden Kanunu 49.maddesinde borla ilgili özel düzenleme yapılmıştır. Mevzuat metni hazırlamadaki özensizlik burda da görülmüştür. 3213 sayılı Maden Kanunun 49.maddesindeki "*Ancak, bu kanunun yürürlük tarihinden sonra bulunacak bor, trona ve asfaltit madenlerinin aranması ve işletilmesi bu kanun hükümlerine tabidir."* Hükmündeki "ancak" ibaresi yanlış anlamalara, sanki saklı tutulan 2840 sayılı Kanun hükümlerine istisna getirildiği ve bor tuzları için özel sektöre de ruhsat verilebileceği, şeklinde yanlış anlamalara müsaitti.

5177 sayılı Kanunla değiştirilen 3213 sayılı Maden Kanunu 49.maddesinde "*2840 sayılı Kanun hükümleri saklıdır. Bu Kanunun yürürlük tarihinden önce bulunmuş ve sonra bulunacak bor madenlerinin aranması ve işletilmesi 2840 sayılı Kanun hükümlerine tabidir."* şeklinde önceki metindeki yanlışlığı düzeltmek için yine hatalı bir tepki hükmü getirilmiştir. Bir kez 2840 sayılı Kanun hükümleri saklı denilince, bor tuzlarının Devlet eliyle işletileceği sonucu tartışmasız bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bunu takiben 2840 sayılı Kanunda hüküm bulunmayan hallerde bu Kanun (3213 sayılı Maden Kanunu) uygulanır, denilse daha uygun olurdu. Zira 2840 sayılı sayılı Kanun bor ve diğer bir kısım madenlerin Devlet eliyle işletileceğinden başka bir düzenleme içermemektedir. Zorunlu olarak Devlet'in hak sahipliğinden başka diğer hususlarda örneğin Devlet hakkı vs. 3213 sayılı Maden Kanunu hükümleri uygulanmaktadır. Yapılacak bir kanun değişikliğinde bu yönde bir düzeltme yapılarak fiili durumun hukuki duruma uygun hale getirilmesi gerekmektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Dündar, T.,2172 SayılıDevletçeİşletilecekMadenlerHakkındaKanunveUygulamalar, www.maden.org.tr/resimler/ekler/0cf775fa6b5dfe6_ek.pdf.
Gülan, A., Maden İdare Hukukumuzun Ana İlkeleri ve Temel Müesseseleri – Mevzuat ve Yargı Kararları Işığında Eleştirel Bir Yaklaşım Denemesi, İstanbul, 2008.
Koç, Y., 1978 Yılında Madenlerimiz Devletleştirilmişti,https://www.aydinlik.com.tr/1978-yilinda-madenlerimiz-devletlestirilmisti-yildirim-ko...
Topaloğlu, M., Maden Hukuku, 1.Baskı, Karahan Kitabevi, Adana 2011.

Topaloğlu, M., Maden ve Taşocakları Hukuku, 1.Baskı, Karahan Kitabevi, Adana, 2003.
Topaloğlu, M., Maden Kanunu, 1.Baskı, Karahan Kitabevi, Adana 1999.

Türk, H.S., Devletçe İşletilecek madenler Hakkında Kanun Üzerinde Açıklamalar, dergiler.ankara.edu.tr/dergiler/38/306/2901.pdf

Metalurji ve Malzeme

Metallurgy and Materials

Synthesis of Boron Based Compounds and Alloys

Onuralp Yücel[1]

[1]Metallurgical and Materials Eng. Dept, Faculty of Chemical and Metallurgical Eng., Istanbul Technical University, 34469, Maslak, Istanbul, Turkey; (yucel@itu.edu.tr)

ABSTRACT

The present report is the summary of the experimental studies, on the production of boron based alloys, which have been conducted in the laboratories of Istanbul Technical University (ITU) – Metallurgical and Materials Engineering Department in the last decade. Nickel-boron, ferro-boron, cobalt-boron, AlTiB, boron carbide, zirconium diboride and titanium diboride with alloying elements (Ti, Ni, Zr etc.) were produced through different reduction processes (carbothermic and self-propagating high-temperature synthesis, SHS). The effects of different stoichiometric amounts of reactants and reductant powders were investigated for the production of unalloyed boron based ceramics. Different amount of raw material ratios and their effects on boron based ceramics synthesis, compositions and microstructure of final alloys were studied. All synthesis alloys were grinded by using a vibratory cup mill. SHS products were leached in HCl media in order to remove Mg-based contaminations. Raw materials, produced compounds/alloys and slags were characterized by using chemical analysis methods (AAS, ICP), X-ray diffraction spectrometry (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and scanning electron microscopy (SEM/EDS) techniques.

Keywords: Boron-based alloys, Carbothermic reduction, ITU, SHS

INTRODUCTION

1. Carbothermic synthesis of boron-based alloys

Cobalt boron and nickel boron alloys are used in electrical / electronic industries for the production of transformer sheet. These alloys are also used in the production of semiconductor, solder, sealing material, razor blade and refractory materials (Vitrovac, 1992; Yücel a, 1992; Yücel b, 1992; US Patent, 1979). In the 1970s, with the discovery of the magnetic properties of amorphous alloys, investigations were initiated to use these alloys in the electrical / electronics industry.

With the use of transformer sheet made of ferroboron, cobalt boron and nickel boron pre-alloys instead of silicon sheets which are still used in transformers, core losses in transformers are reduced by 80% (Vitrovac, 1992). In addition, with the use of these alloys instead of conventional silicon based sheet, it is estimated that only 60 billion kWh energy can be saved in the USA and 40 Million tons of CO_2 emitted during energy production and 1 Million tons decrease in SO_2. Thus, in the US, an annual saving of $ 200 million is made, while environmental pollution is significantly reduced (Hasegawa; Jaschinski, 1981). Those amorphous sheets, also called metallic glass, are usually Fe, Co and Ni based and alloyed with additives such as B, S, P and Si to delay crystallization (Jaschinski, 1981).

In these alloys, carbon deteriorates its soft magnetic properties (Jaschinski; 1981). In amorphous alloys, more than 0.2% of carbon increases core losses. Although Si affects the magnetic properties in a positive way, it causes friability during production (Koon and Hasegawa; 1985). All this highlights the importance of impurity control in the production of the alloy.

Since the use of elemental boron in the production of metallic glass is not economical, the production of metallic glass from ferroboron, cobalt boron and nickel boron pre-alloys is important (Sussman and Ewans; 1986). Since the alloys obtained by the aluminothermic and silicothermic methods contain high levels of aluminum and silica, the carbothermic method is the most widely used method in the production of these alloys.

The cobalt boron and nickel boron pre-alloys were produced by Hahn et al. via carbothermic process. In order to produce nickel boron, nickel, boric acid, wood charcoal and wood shavings were used. Moreover, cobalt oxide, boric acid, charcoal and wood shavings were the raw materials to produce cobalt boron. Experiments were carried out in an electric arc furnace (EAF). Nickel boron which was produced in the experiments contained 17.7% B, 15% C and 0.1% Al. Cobalt boron which was produced through the same method consisted of 17.2% B, 0.2% C and 0.1% Al (US; 1990).

A similar method was used to produce ferroboron at ITU, Metallurgical and Materials Engineering Department. Raw material mixture of boric acid, hematite, wood charcoal and wood shavings was subjected to reduction melting in 100 kVA and 270 kVA two-phase immersion type direct current EAF. Produced ferroboron consisted of 18% B, 0.5% Si, 0.2% C and 0.1% Al (Yucel; 1992, 1993, 1995).

Ferroboron is a pre-alloy used in the manufacture of metallic glass and magnetic materials, and in the alloying of steel. For decades, ferroboron has been utilized to increase the mechanical properties of steels. Recently, owing to improvements in the magnetic properties of transformer sheets, ferroboron has become important to the electrical sector. The replacement of conventional silicon steels by ferroboron has resulted in a reduction of one-third in the core losses of transformers, making a big impact on energy conservation (De Cristofaro, 1986; Carbonara, 1988; Hamada, 1982 and Schneider, 1979). Since elemental boron is an expensive chemical, boron is usually introduced into alloys in the form of cheaper compounds such as H_3BO_3, B_2O_3 etc. (Sussman 1987).

There are two main processes for the production of ferroboron: aluminothermic and carbothermic methods. In conventional aluminothermic processing during the reduction of a mixture of boron oxide and iron oxide with aluminum, 1% to 6% aluminum is left in the alloy (Ullman, 1974, Pacz, 1919). The carbothermic production method of ferroboron production yields a better product, which satisfies the impurity limits set by the metallic-glass industry in terms of aluminum. There are six different carbothermic processes listed in the literature. Allied Corporation's process includes preheating and pre-reduction in an arc furnace. The reagents used are boric acid, iron (or iron oxide), coal, and sugar, all of which are introduced at set ratios in a continuous operation. It is reported (Hildebrand, 1984) that the product contains from 13.6% to 15.4% boron and 0.3% carbon, with a boron yield in the alloy of from 68% to 86%.

In 2017, Alkan et al. released the results of a study on the production of nickel-boron (Ni-B) alloys via carbothermic reduction starting from boric acid (H_3BO_3) with high-purity nickel oxide (NiO), charcoal, and wood chips in a direct current arc furnace. In electric arc furnace experiments, different starting mixtures were used, and their effects on the chemical compositions of the final Ni-B alloys were investigated. After the reduction and melting stages, Ni-B alloys were obtained by tapping from the bottom of the furnace. The samples from the designated areas were also taken and analyzed. The chemical composition of the final alloys and selected samples were measured with wet chemical analysis. The Ni-B alloys had a composition of up to 14.82 mass% B.

2. Production of FeB and NiB alloys via metallothermic process

The addition of boron enhances the mechanical properties, particularly the hardenability of steel. Boron is added to steel in very small quantities (0.0025%), usually in the form of the alloy ferroboron, containing up to about 15% boron (Riss, 1967). Ferroboron may be produced by the reduction of boric oxide by carbon in the presence of iron in an electric furnace. However, the product invariably carries a high amount of residual carbon. Ferroboron, low in carbon, may be prepared by aluminothermic reduction. This reaction is usually carried out in an open reactor as a non-furnace process or in an electric furnace.

Aluminothermic reduction is an important method for the production of ferroalloys (Beltskus, 1972). In the aluminothermic production of ferroalloys, there exists a considerable scope for experimentation with new charge mixtures. Iron for the final alloy is incorporated in the charge either as scrap iron or in the form of iron oxide. In each case the reaction conditions are different and the quality and yield of the product may thus be influenced. In the present investigation, aluminothermic reduction has been used for the preparation of ferroboron from the oxides of boron and iron obtained fromprocessing of indigenous resources of Turkey. Iron was added to the charge in the form of ferric oxide. Slag fluxes and fluidizers have been used to improve yield and slag-metal separation.

Nickel boron alloys are generally preferred as pre-alloys and brazing filler materials. Especially in the production of high-performance complex alloys, using pre-alloys has particularly important role. In terms of final product properties, master alloy composition and purity effects many critical material behaviors. Within the scope of this study production of nickel boron master alloy (NiB) which includes 15% (by wt.) boron alloys were investigated. Instead of its industrial production methods, carbothermic and aluminothermic processes in DC electric arc furnace, metallothermic process were used. The metallothermic process provides the possibility of production in a very short time without requiring external energy except trigger energy to start the reaction.

Metallothermic process is a type of reaction synthesis that bases upon the heat generation between reactants by giving trigger energy to obtain products by virtue of self-sustaining reaction. This method, eliminates the main drawback of traditional production processes: high energy capacity and low productivity. Due to the fact that it requires a minimum amount of equipment, a punch and die or ceramic crucible, reactant powders, mixing equipment and an ignition source, this method is enormously cost-saving among other processes. Different types of carbides, borides, nitrides, silicides, oxides, hydrides, and complex intermetallics can be synthesized via metallothermic process. Carbothermic and aluminothermic reduction of boron oxide (B_2O_3) and boric acid (H_3BO_3) is mainly used to produce nickel boron alloys (NiB) with a B content ranging from 15% to 20% in a D.C. arc furnace. Charcoal or wood chips and other carbonaceous materials used as reductants for the production of NiB obviously present a competitive price advantage over common metallic reductants such as Al, Mg, Ca and Si. The low Al content of the final alloys produced by the carbothermic process, inevitably carbon contamination in final product is exist (Odabaş, 2019).

3. Production of boron based compounds via self-propagating high temperature synthesis (SHS)

Zirconium diboride (ZrB_2) is a candidate material for corrosion resistant materials for furnaces, nozzle and armor materials, high temperature and aerospace applications due to its high melting temperature (3027 °C), high hardness (23 GPa), low theoretical density (6.1 g/cm^3), high electrical (~107 S/m) and thermal (60-120 W/mK) conductivity, excellent corrosion and thermal shock resistance. However, applications of monolithic ZrB_2 at high temperatures are limited due to low fracture toughness and poor oxidation. Also, fully dense ZrB_2 ceramics have

been hardly obtained because of high melting temperature and strong covalent bonding characteristics (Bugdayci, 2017).

Boron carbide (B_4C) is also a member of non-metallic hard materials group like zirconium diboride. The first boron carbide synthesis was conducted by Joly in 1883. There are many boron carbide phases but commercial boron carbide structure is desired as stoichiometrically 4:1 boron:carbide ratio. The amount of carbon atoms in the boron carbide ranges from 8.8% to 20% by weight. The atomic structure of B_4C consists of an icosahedron $B_{11}C$ with the carbon atom staying at a polar site, and a chain C-B-C. B_4C and a-boron are not molecular nor inverted molecular crystals. Rather, they should be considered as members of a new class of covalently bonded materials. Boron carbide has many unique properties such as low density (2.52 g/cm^3), high hardness (2900-3580 kg/mm^2), high wear resistance, high melting point (2445 °C), high mechanical strength, low thermal conductivity, neutron absorption capability (neutron capture cross section is 600 barn.), resistance to chemical agents. Thus, boron carbide has many application areas (Bugdayci, 2017).

TiB_2 is an important and promising transition metal boride with its unique properties such as high strength, hardness, durability, melting point, wear resistance, thermal conductivity and low electrical resistivity. Current usage areas are impact resistant armors, cutting tools, aluminum evaporation crucibles, wear resistant coatings and aluminum electrolysis cathodes as a new application area. It has been predicted that the development of other applications strictly depend on improve of its electrical discharge machining (Turan, 2015).

Chromium diboride (CrB_2) is hard, high abrasion resistance, thermally stable and chemically inert. It is used in the production of protective coatings of metals, metal-containing ceramics and hard alloys. Expectations about the use of chromium diboride; alloy modification, composite electroplating coating etc. focused on methods for the production of nano powders. CrB_2 contributes to the improvement of high performance ceramic materials such as carbide and boride. The literature on CrB_2 is relatively limited compared to other chromium borides (Tunçer, 2015).

Self-propagating high temperature synthesis (SHS) is one of the important methods to synthesize advanced materials such as ceramics (e.g. TiB_2, B_4C, Si_3N_4); abrasives, cutting tools and polishing powders (e.g. TiC, cemented carbides); resistive heating elements (e.g. $MoSi_2$), shape-memory alloys (e.g. TiNi); high-temperature structural alloys (e.g. nickel aluminides); master alloys (e.g. AlTiB); neutron attenuators (e.g. refractory metal hydrides) as well as conventional metals and their alloys.

Although the discovery of metallothermic reactions (by Beketov in 1865 and by Goldschmidt in 1895) is earlier, combining with flame propagation theories and the first gasless metallothermic combustion experiments were conducted by Merzhanovet al. in the middle of 1960s. SHS reactions are highly exothermic. Thus, the propagation of reactions and the yield of reaction products continue in self-sustaining mode without requiring additional heat or energy (Turan, 2015). Because of this unique properties, in this work SHS method used as production method of this compounds.

MATERIALS AND METHODS

1. Carbothermic synthesis of boron based alloys

In experimental studies, a mixture of granulated boric acid (H_3BO_3) and technical-grade green nickel oxide (NiO), cobalt hydroxide with charcoal and wood chips were used to obtain a FeB, Ni-B and Co-B pre-alloys. All reactants have purities of greater than 99.0 wt.% with an average grain size of 0.5 mm. The H_3BO_3 was bought from Eti Mine Inc., and it has 300 ppm SO_4, 5 ppm Cl, and 5 ppm Fe. Three different charcoals were used as reductants, and wood chips were

used for gas permeability. The grain sizes of the charcoal and wood chips were 1–3 mm and 5–20 mm, respectively. Chemical analysis of charcoal and wood chips is provided in the online supplementary material. The ash in charcoal is 47.5% SiO_2, 12.18% Fe_2O_3, 10.65% CaO, 23.90% Al_2O_3, and 4.48% MgO by mass. The carbothermic reactions were condcuted in a 270-kVA DC electric arc furnace with a single electrode. The graphite-lined EAF has a charge capacity of 250 kg. The inner diameter of the furnace was 360 mm and has 900 mm depth.

2. Production of FeB and NiB alloys via metallothermic process

In the experimental series Fe_2O_3, NiO and B_2O_3 powders were used as iron, nickel and boron source. Al powders were used as reductant material. Those ingredients of various proportions were mixed for 15 minutes in a turbula mixer and then transferred into an alumina crucible. In second stage; electrical current was integrated into the system via tungsten wire which is inserted into the charge. Hereby, combustion was occurred and reaction took place within the pot. After experiments, metallothermic products were remained to cool down. After cooling, metal and slag phases were took for further characterization processes.

3. Production of boron based compounds via SHS

In the experiments, carbon black, TiO_2, ZrO_2, Cr_2O_3 and B_2O_3 powders were used as Ti, Zr, C and boron sources. Mg powders were used as reductant material. Various amounts of raw materials were dried in a drying oven at 378 K for 60 minutes and were mixed with each other in a turbula mixer for 10 minutes.

All experiments were conducted in a copper crucible (for rapid cooling to prevent from grain growth) with an inner diameter of 40 mm and height of 140 mm. A variac was employed for the ignition of SHS reactions. All SHS products were grinded by using a vibratory cup mill. 20 grams of milled SHS products were leached in HCl or HNO_3 media.

RESULTS AND DISCUSSION

FeB, CoB and NiB carbothermic reduction conditions were examined in the first experiment set. Figure 1 (a) shows the results of FeB and CoB reduction, whilst Figure 1 (b) shows the NiB results.

According to Fig 1 all aimed products were produced in desired quality. For instance, NiB has higher than 15% boron content which is good enough to standard alloy.

During the second experimental series, FeB and NiB alloys were produced via metallothermic process. Fig 2 (a) presents FeB production results whereas Fig 2 (b) shows NiB production results.

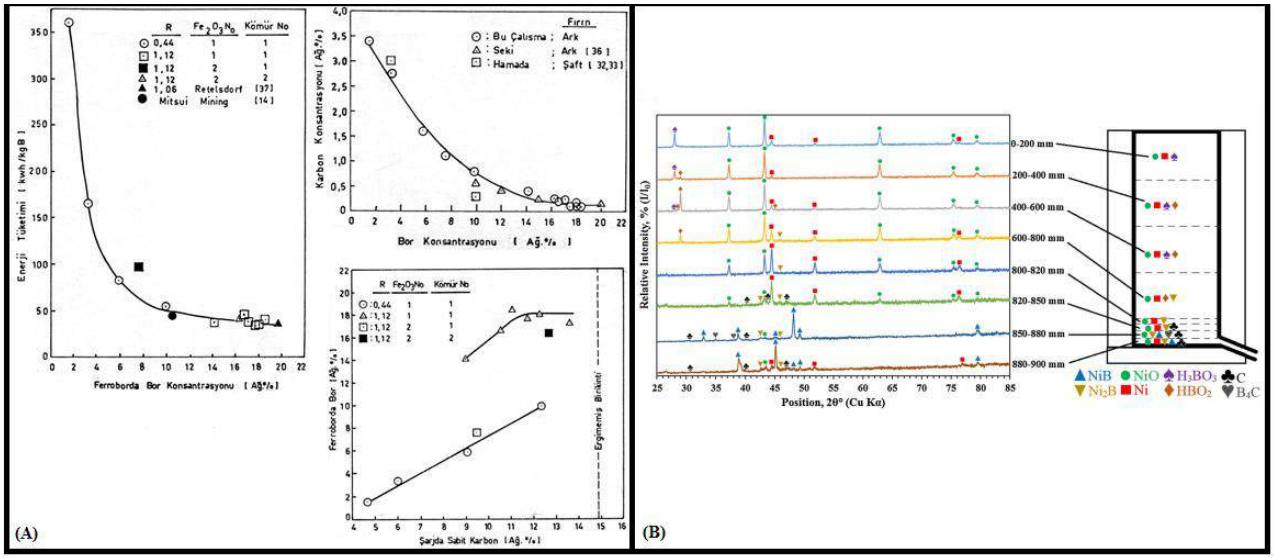


Fig. 1. Carbothermic (a) FeB-CoB production results, (b) NiB results.

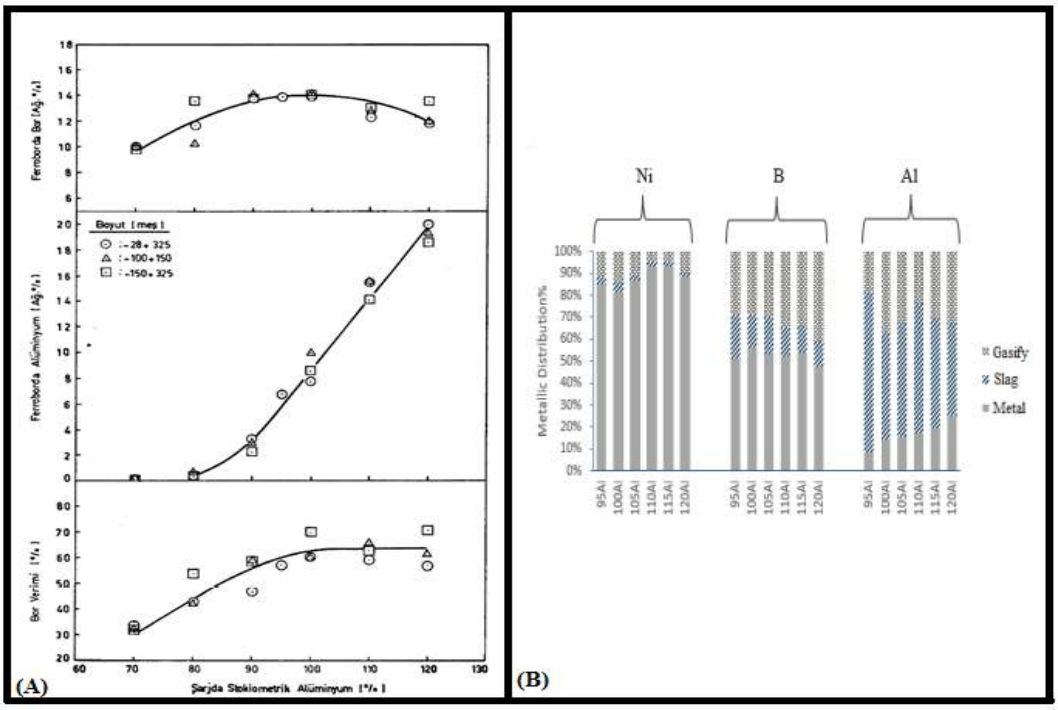


Fig. 2. Metallothermic (a) FeB production results, (b) NiB production results.

In the last experimental series, SHS method was used in order to obtain boron based compounds. Fig 3. presents (a) TiB_2, (b) ZrB_2, (c) B_4C and (d) CrB_2 synthesis results respectively. All patterns indicated that synthesized compounds were high purity and in commercial grade.

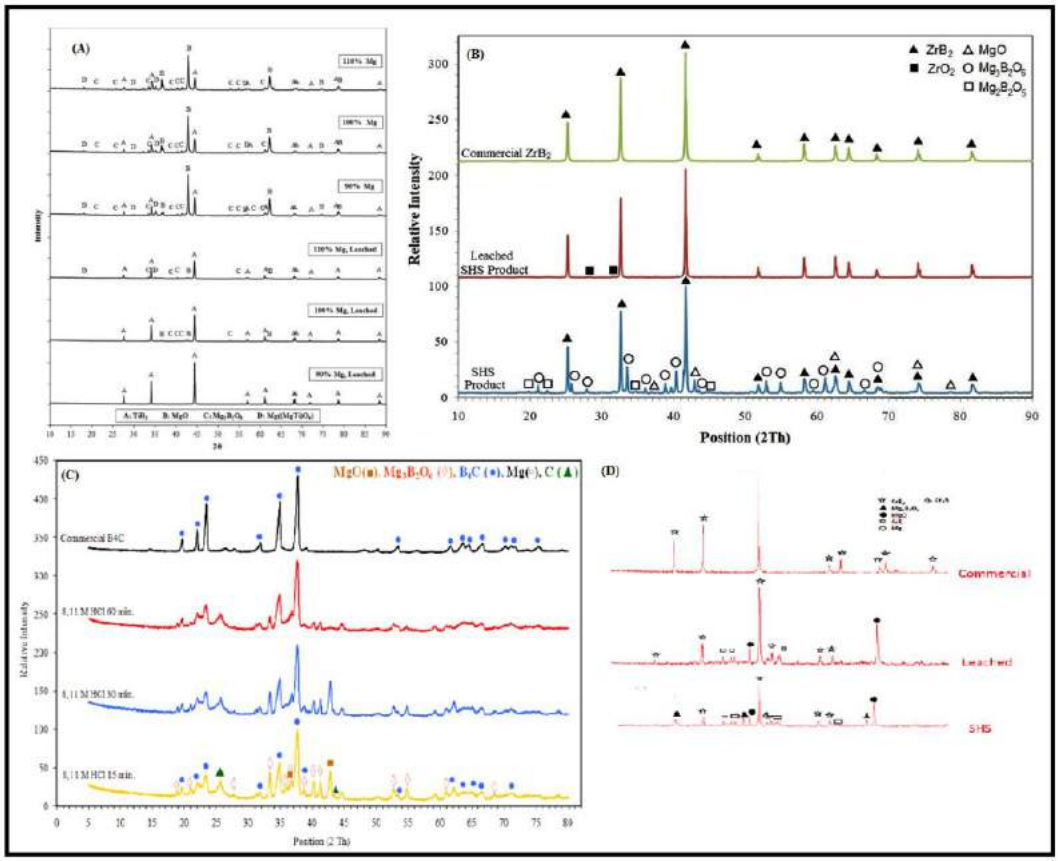


Fig. 3. XRD patterns of SHS powders; (a) TiB_2, (b) ZrB_2, (c) B_4C and (d) CrB_2.

REFERENCES

Alkan, M., Tasyürek, K.C., Bugdayci, M. et al. JOM (2017) 69: 1654.

Allied Chemical Corp., US 4133681, 1979.

Beltskus, D., J. Met., 24 (1), 30 (1972).

Bugdayci, M., Turan, A., Benzesik, K., Yucel, O., 2017, Production of Nano B_4C-ZrB_2 Composite Powders via Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) and Effects of Functional Additives on the SHS of Monolithic ZrB_2.

De Cristofaro, N., Transformer market considerations. J. Metals, Jan. 1986, p.17.

Froes, F.H., Carbonara, R. (1988). Applications of rapid solidification. J. Metals, Feb., pp, 20-27.

Gesselschaft für Elektrometallurgie, US 4623386 GFE, 1990.

Hamada, T. (1982). Methods for producing Fe-B molten metal. (Kawasaki Steel Co., Kobe). US pat. 4397691; appl. 22 Jul. 1982, acc. 9 Aug. 1983.

Hasegawa, R., Aplication of Rapidly Solidified Metals in USA and in Japan, Allied Signal Inc. Metglass Products, NJ, USA.

Hildebrand, C. (1984). Multistage process for preparing ferroboron. (Allied Corp.). US pat. 4486 226; 1984.

Jaschinski, W., Amorphe Metalle-Entwickking Einer Neuen Werkstoffklasse, Tech. Mitt. Krupp, Forsch.Ber. Band 39. lt. 1, 1981.

Jaschinski, W., Wolf, W., Konig, V., Hortwig, J., Tech. Mitt. Krupp, Forsch. Ber. Band 39 1, 1-2, 1981.

Koon, N.C., Hasegawa, R., Rapidly Solidified Crystalline Magnetic Alloys, Rapidly Solidified Crystalline Alloys, Metallurgical Society Inc., Ma. 1-3, 1985.

Odabaş, Ö.C., Buğdaycı, M., Kan, S., Yücel O. 2019. Production of Nickel Boron Alloys via Self-Propagating High Temperature Synthesis, IMMC 2018.

Pacz, A. (1919). Process of preparing boron-iron alloys. (General Eleclric Co., New York). US pat. 1562 042; app!. 3 May 1919, acc. 7 Apr. 1925.

Riss, M., Khodorovsky, Y., Production of Ferroalloys, MIR Publishers, Moscow, 1967.

Sahin, F.C., Apak, B., Akin, İ., Kanbur, H.E., Genckan, D.H., Turan, A., Goller, G., Yucel, O., Spark Plasma Sintering of B4C-SiC Composites. Solid State Sciences, 14 (2012) 1660 – 1663.

Schneider, J., Pompe, W. (1979). Metallische Glaser-Herstellung, Struktur und physikalishe Eigenschaften. NelleHtte, vol. 24, no. 10. pp. 379-383.

Sussman, R.C., Ewans, L.G., Method of Producing Boron Alloy, US Patent, No. 4572747, 25 February 1986.

Sussman, R.C., Evans, L.G. (1987). Development of a new method to produce melts suitable for the production of amorpbous Fe-Si-B materials. Metall. Trans. 8, vol. 18, pp. 71-79.

Tunçer, B., Buğdaycı, M., Yücel, O., Production of CrB_2 Powder via Self Propagating High Temperature Synthesis. TMS 2015, 144th Annual Meeting and Exhibition, 15-19 Mart 2015, Orlando, Florida, USA.

Turan, A., Bugdayci, M., Yucel, O. 2015, Self-propagating High Temperature Synthesis of TiB_2, HTMP 34 (2) 185–193.

Ullman. (1974). Bor und Ferrobor, vol. 8. pp. 644 - 648.

Vitrovac, Vakumschmelze, Germany, 1992.

Yücel, O., Karbotermik Ferrobor Üretim Parametrelerinin Optimizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, 1992.

Yücel, O., Addemir, O., Tekin, A., The Optimization of parameters for the carbothermic production of ferroboron, INFACON 6, Proc. of the 6th Int. Ferroalloys Cong., Cape Town, Vol 1., Johannesburg, SAIMM, SOUTH AFRICA, (1992) 285-289.

Yücel, O., Çınar, F., Addemir, O., Tekin, A., Hammadde Karakterinin Ferrobor Üretimine Etkisinin İncelenmesi, Proc. of The 7th International Metallurgy and Materials Congress, Vol. 1, May, 1993, Ankara, pp. 297-308.

Yücel, O., Addemir, O., Çınar, F., Tekin, A., Mechanizm of Ferroboron Formation in a DC Electric Arc Furnace, INFACON 7, Trondheim, Norway, June 1995, pp.647-654.

Mekanokimyasal Yöntemle Metal Borür Nanopartikül Sentezi

Mustafa BARIŞ[1]

[1]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü ANKARA/TÜRKİYE
(mustafabaris@etimaden.gov.tr)

ÖZET

Bu çalışmada, mekanokimyasal yöntemin uygulama parametrelerinin nihai ürünün faz yapısı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalkalayıcı ve gezegensel öğütücülerle, 2:1-40:1 bilye/reaktant kütlesel oranında, 165-1200 rpm dönme hızında 0,75-50 saat öğütme sürelerinde gerçekleştirilen sentez uygulamalarından elde edilen nihai faz yapıları karşılaştırılmıştır. Çalışmalarda çoğunlukla metal ve bor (Me-B) veya metal/metal oksit, bor oksit ve redüktant (Me/MeO-B_2O_3-R) kullanılarak yüksek enerjili bilyeli öğütme uygulandığı, parametrelere bağlı olarak 5-500 nm aralığında partikül boyutuna sahip Me_xB_y fazlarının sentezlendiği görülmüştür.

ABSTRACT

In this study, the effect of the parameters of the mechanochemical method on the phase structure of the final product was investigated. The final phase structures obtained from the synthesis applications carried out with shaker and planetary mills at the 2:1-40:1 ball/reactant mass ratios, 165-1200 rpm rotation speeds and 0.75 to 50 hours milling times were compared. It was observed that, mostly metal and boron (Me-B) or metal/metal oxide, boron oxide and reductant (Me/MeO-B_2O_3-R) were used in the studies and Me_xB_y phases having particle sizes 5-500 nm were synthesized depending on the milling parameters.

GİRİŞ

Metal borürler sert, yüksek ergime sıcaklığı, çok iyi elektrik ve termal iletkenliği, korozyon ve aşınma direnci olan bileşiklerdir [1]. Metal borürlerin endüstriyel olarak uygulanan en yaygın üretim yöntemi yüksek sıcaklıkta indirgeme reaksiyonudur [2]. Bu yöntemin dışında kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi (SHS), kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ve elektroliz yöntemi gibi kimyasal yöntemlerle de metal borürleri üretmek mümkündür [3,4]. Mekanokimyasal yöntemle (MCS) katı-katı reaksiyon sonucu metal borür üretimi konusunda da son yıllarda önemli gelişmeler kaydedilmiştir [5,6]. MCS'de uygulama parametrelerinin nihai ürünün faz yapısı üzerinde önemli etki gösterdiği bilinmektedir [7]. Bu çalışmada, MCS yöntemi ile yapılmış sentez çalışmalarında, dönme hızı, bilye/reaktant kütlesel oranı ve öğütme süresinin nihai ürünün faz yapısı üzerindeki etkisi ortaya konularak literatüre katkı sağlanmıştır.

YÖNTEMLER

MCS, mekanik enerjiden yararlanarak tozların birbiri ile reaksiyona girmesi veya faz geçişleri sağlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Yöntemin en önemli özelliği, işlem sırasında plastik deformasyon ve kimyasal reaksiyonun eş zamanlı yürümesi ve geleneksel yöntemlerle üretilmesi mümkün olmayan yeni malzemelerin oda sıcaklığında üretilebilmesidir. MCS'de kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli enerji, genellikle çalkalayıcı ve gezegensel tip yüksek enerjili öğütücülerle sağlanmaktadır. Bu öğütücülerin tamamında pota hacmi, öğütme hızı, bilye/reaktant kütlesel oranı, bilye çapı ve pota doluluk oranı gibi kritik parametreler reaksiyonun gerçekleşmesinde etkin rol oynamaktadır. Özellikle istenen faz yapılarının nano boyutta sentezlenmesi ve istenmeyen faz yapılarının oluşumunun önüne geçilebilmesi için tüm etken parametrelerinin kontrol altına alınması gerekmektedir.

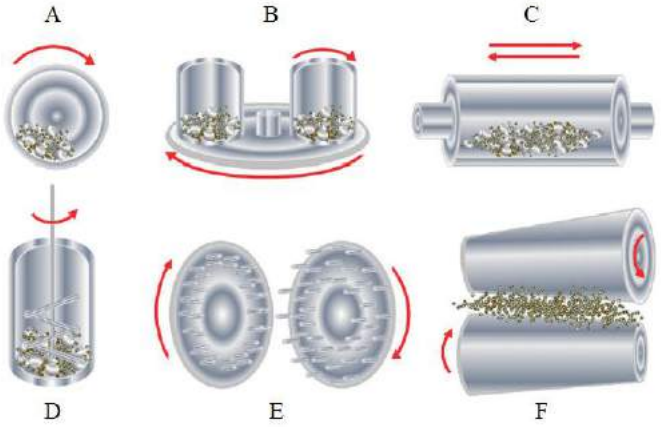
MCS ile yapılan literatürdeki çalışmalarda farklı öğütücü tipleri ile 165-1200 rpm dönme hızlarında, 2:1-40:1 bilye/reaktant kütlesel oranlarında, 5-25 mm çaplarında bilyeler

kullanılarak farklı sürelerde öğütme sonucu reaksiyon gerçekleştirildiği görülmektedir. Yapılan çalışmalarda elde edilen bulgular aşağıda tartışılmaktadır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

MCS'nin temelinde mekanik enerjinin kimyasal enerjiye dönüşümü yer almaktadır [8]. Mekanik kuvvetin kimyasal reaksiyon üzerinde etkisinin olduğu ilk olarak 1892 yılında Lea tarafından yapılan gümüş halojenürün ayrıştırılması üzerine çalışma ile ortaya konulmuştur [9]. İlerleyen yıllarda Lea benzer çalışmalarını sürdürmüş olsa da [10] yöntemin mekanikomyasal reaksiyon olarak isimlendirilmesinin ilk olarak 1911 yılında Ostwald tarafından gerçekleştirildiği bilinmektedir [11]. Ostwald'ın, MCS'yi fizikokimyanın bir parçası olarak geniş kapsamda ele aldığı ve yürüttüğü çalışmalarla MCS'nin temellerini attığı kabul edilmektedir. Ostwald'ın ortaya koyduğu prensipler doğrultusunda çalışmalar sürdürülerek 1928'de Pierce tarafından ilk kolloidal öğütücü geliştirilmiş ve fizikokimya prensiplerine dayanan yeni bir mekanik yöntem olarak tanımlanan MCS ile ilgili ilk kitap yayınlanmıştır [12]. MCS uygulamalarının ilk başladığı yıllardan günümüze kadar yapılan çalışmalarda artış görülmüş ve her bir çalışma farklı çalışmaların kapısını açmıştır. Günümüze gelindiğinde MCS ile organik, inorganik katılardan yeni malzemelerin sentezi, redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonları, değişim reaksiyonları, ayrıştırma ve faz dönüşüm reaksiyonları gibi farklı birçok reaksiyonun gerçekleştirilebildiği görülmektedir [13].

MCS'de mekanik enerji yüksek enerjili öğütme işlemi ile sağlanmakta ve öğütme işlemi için farklı çalışma prensiplerine sahip birçok öğütücü kullanılabilmektedir. Yaygın kullanımı olan öğütücülerin genel çalışma prensipleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Öğütücü tipi seçiminde genellikle, gerçekleştirilecek reaskiyonun ve kullanılacak reaktantların özellikleri dikkate alınmakta, öğütme sırasında elde edilen mekanik enerjinin reaktantlara en yüksek seviyede aktarabilmesine dikkat edilmektedir [14].



Şekil 1. Öğütücü tipleri: A-Bilyeli değirmen, B-Gezegensel öğütücü, C- Çalkalayıcı öğütücü, D- Karıştırıcılı öğütücü (atritör), E-Pimli öğütücü, F-Silindirli öğütücü [14].

MCS'de reaksiyon gerçekleştirmek için genellikle Şekil 1'deki farklı tiplerde öğütücülerden bilyeli öğütme prensibi ile çalışan çalkalayıcı ve gezegensel tip olanları tercih edilmektedir. Bilyeli öğütücülerde öğütme işlemi sırasında bilyelerin kendi aralarında ve pota çeperleri ile çarpışması sırasında açığa çıkan mekanik enerjinin etkisi ile reaktantların tane boyutunda dramatik bir azalma meydana gelmektedir. Öğütme işlemi bir taraftan malzemelerin yüzey alanını artırırken diğer taraftan yüksek reaktiviteye sahip yeni yüzeylerin açığa çıkmasını sağlamaktadır [12]. Öğütmenin başlangıcında sünek-sünek yapıdaki reaktantların sürekli olarak yassılaşma, soğuk kaynak, kırılma ve yeniden yassılaşma mekanizmasından geçmesi, zaman içerisinde sünek-sünek, sünek-gevrek ve gevrek-gevrek yapıya ulaşılmasına neden olmaktadır. Öğütücüde açığa çıkan mekanik enerjinin yükselmesi ile reaktantlardaki seramik faz dönüşümleri daha hızlı gerçekleşmekte ve böylelikle reaktantlar daha kısa sürede düzensiz ve

eş eksenel şekilde kararlı denge haline ulaşmaktadır. Tane boyutundaki azalma zamanla reaktantların interatomik boşluklara girmesi ve reaktif yeni yüzeyler arasında reaksiyonun başlaması ile sonuçlanmaktadır. Diğer taraftan bilyeli öğütücülerde öğütme sırasında bilyelerin kendi aralarında ve pota çeperleri ile yaptığı çarpışma sırasında, çarpışma bölgelerinde yüksek sıcaklığa çıkılmaktadır. Çarpışma anında ne kadar sıcaklık açığa çıktığına dair literatürde farklı yorumlar yapılıyor olsa da bu sıcaklık öğütme merkezinden dışa doğru gidildikçe düşük hissedilmektedir. Öğütme merkezinde reaktantlara aktarılan ısı reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli ortamın oluşmasına katkı sağlamaktadır. Reaktantların tane boyutundaki dramatik azalma, yüzey alanlarındaki parabolik artış ve buna bağlı olarak yeni reaktif yüzeylerin oluşması ve öğütme merkezinde oluşan yüksek sıcaklık, mekanik enerji ile reaksiyon gerçekleştirmeyi açıklayan temel etkenler olarak değerlendirilmektedir [15].

Reaksiyon koşullarına bağlı olarak yüksek enerjili bilyeli öğütme sırasında iki farklı reaksiyon gerçekleşme olasılığı bulunmaktadır. Birincisinde her çarpışmada reaksiyonun yavaş yavaş ilerlemesi şeklinde görülmektedir. Diğerinde ise reaksiyon entalpisi yeterince yüksekse, kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık sentezi başlamaktadır. Bunun için öğütme işlemine bir süre devam edilmesi gerekmektedir. Öğütme işlemi sırasında reaktantların sıcaklığında zamanla yavaş bir artış yaşanmakta ancak bir süre sonra ani bir ısı artışı ile yanma reaksiyonu gerçekleşmektedir. [16-18].

MCS, her ne kadar öğütme gibi basit bir işlem olarak görünse de geleneksel sentez yöntemlerinde uç koşullar gerektiren birçok farklı reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi için birbirinden tamamen bağımsız olmayan farklı birçok parametrenin kontrol altına alınmasını gerektiren kompleks bir prosestir. Reaksiyonun başarılı şekilde gerçekleştirilebilmesi, nihai ürünün faz yapısı ve mikro yapısının öngörülebilen özelliklerde elde edilebilmesi için bu parametrelerin doğru ve birbiriyle uyumlu seçilmesi şarttır. MCS'de etken parametrelerin başlıcalarını öğütücü tipi, pota hacmi, öğütme hızı, öğütme süresi, reaktantların fiziksel ve kimyasal özellikleri, bilye/reaktant kütlesel oranı, bilye çapı, pota doluluk oranı, öğütme atmosferi, proses kontrol malzemesi ve öğütme sıcaklığı olarak sıralamak mümkündür [7, 15]. Ayrıca, sentezlenecek malzemeye göre öğütme gerçekleştirilen pota ve bilyelerin malzeme seçimi, öğütme sırasında açığa çıkan mekanik enerjinin etkisi ile nihai ürüne öğütme ekipmanlarından istenmeyen maddelerin karışmaması ve ortamda istenmeyen fazların oluşmaması için ayrı bir öneme sahiptir.

MCS ile metal borür nanopartikül (Me_xB_y) sentezi için elementel veya oksit formda başlangıç reaktantları kullanılabilmektedir. Elementlerden yola çıkmak en uygun yol olarak görülse de reaktantların pahalı olması bu tercihi cazip olmaktan uzaklaştırmaktadır. Reaksiyon için daha kolay temin edilebilen ve ucuz oksit kaynakların daha fazla tercih edildiği bir gerçektir. Aşağıda verilen reaksiyon örnekleri (Eşitlik 1-5), Me_xB_y sentezi için kullanılabilecek reaktant formlarını göstermektedir. Her koşulda da reaksiyon gerçekleştirebilmek için öğütme atmosferinin yüksek saflıkta inert gaz ile kontrol altına alınması ve oksit formdaki reaktantlarla yapılacak sentez çalışmalarında redüktant (R) kullanılması zorunludur. Redüktant kullanımı, öğütme sonrası elde edilen karışımda Me_xB_y'nin yanı sıra redüktantın oksit fazının da (RO) oluşmasıyla sonuçlandırmaktadır. Bu da öğütme sonrası ekstra bir saflaştırma işlemi gerçekleştirmesini gerektirmektedir. Saflaştırma işlemi genellikle asit liçi ile yapılmakta ve RO fazının sıvı ortamda çözünmesi sonucu katı formda saf Me_xB_y nanopartikülleri elde edilmektedir.

$$Me + B \rightarrow MeB \quad (1)$$

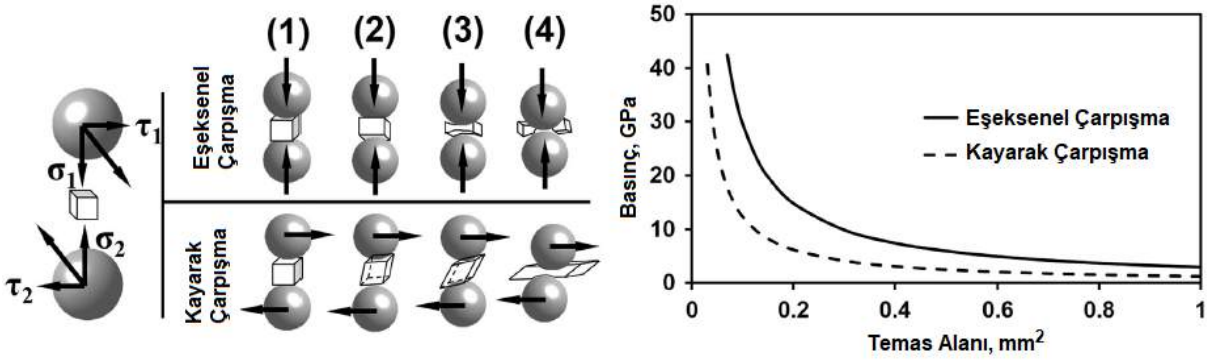
$$2Me + B_2O_3 + 3R \rightarrow 2MeB + 3RO \quad (2)$$

$$MeO + B + R \rightarrow MeB + RO \quad (3)$$

$$2MeO + B_2O_3 + 5R \rightarrow 2MeB + 5RO \quad (4)$$

$$MeCl_3 + LiBH_4 + 2LiH \rightarrow MeB + 3LiCl + 3H_2 \quad (5)$$

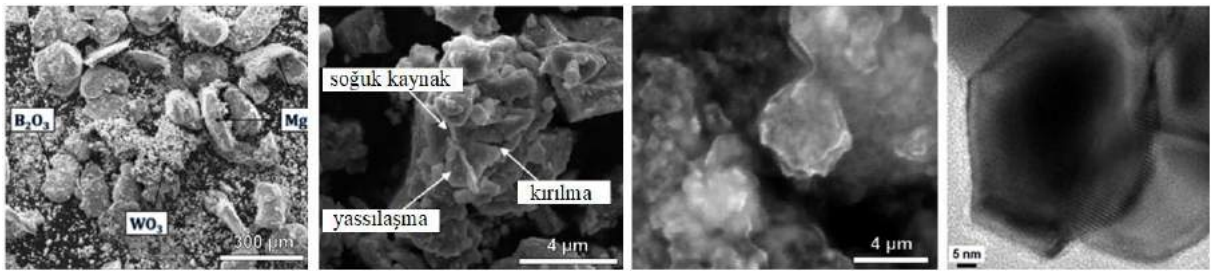
MCS'de öğütme işlemi gerçekleştirilirken pota içerisindeki bilyeler birbirleri ile eşeksenel zıt yönlü hareket ile merkez odaklı veya faklı eksenlerde zıt yönlü kayarak çarpışabilmektedir. Şekil 2'de merkez odaklı çarpışma ve kayarak çarpışma sonucunda malzemelerde meydana gelen değişimler ve etkileşim yüzey alanları modellenmiştir. Xie, malzemelerin birçoğunun kayma kuvvetlerine direncinin eşeksenel kuvvetlere karşı gösterdikleri dirençten daha zayıf olması nedeniyle MCS'de bilyelerin kayarak yaptıkları çarpışmanın eşeksenel çarpışmadan daha etkili olduğunu, kayarak yaptıkları çarpışmada malzemede plastik deformasyon sonucu atomik kayma gerilmelerinin oluştuğunu rapor etmiştir [19]. Şekil 2'de ki grafikten, çarpışma sırasında kayarak çarpışmada eşeksenel çarpışmaya göre aynı miktarda basıncın daha düşük temas alanına uygulandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 2. Yüksek enerjili öğütme sırasında görülen çarpışma modelleri ve çarpışma temas alanları [19].

Şekil 3'te mekanokimyasal yöntemde üretim sürecinin aşamalarında reaktantlarda meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Şekil 3-a'da, WO_3-B_2O_3-Mg reaktantlarının başlangıçta ~300/140/3 mikron tane boyutlarından oluştuğu anlaşılmaktadır. Gezegensel öğütücüde 80 mL pota ve 15 mm çapında bilyeler kullanılarak 350 rpm dönme hızı ile 5 saat öğütme işlemi sonrası ise daha homojen halde ~8 mikron tane boyutunda yassılaşma, soğuk kaynak ve kırılma mekanizması görülmektedir. Bu mekanizmanın öğütme süresince sürekli devam etmesi ve başlangıçta sünek-sünek yapıdan gevrek-gevrek yapıya geçiş ile birlikte seramik faz geçişlerine de bağlı olarak tane boyutunda hızlı bir düşüş yaşanmaktadır. Şekil 3-c ve d'de 30 saat öğütme sonrası liç işlemi ile saflaştırılmış nihai ürün olan W_2B görülmektedir [20].

(a) (b) (c) (d)



Şekil 3. Gezegensel tip öğütücüde W_2B nanopartikül sentezi, a) Başlangıç reaktantları, b) Öğütme işlemi, c,d) İşlem sonrası elde edilen W_2B nanopartiküller [20].

MCS ile Me_xB_y sentez çalışmalarında, öğütme sırasında istenen fazın dışında Me_tB_z fazlarının oluştuğu da görülebilmektedir. Öğütme işleminin sürdürülmesi ile bu faz geçişleri kısmen sağlanabilse de kimi zaman istenen faz yapısına ulaşmak mümkün olamamaktadır. Bu gibi durumlarda öğütme sonrası elde edilen Me_xB_y-Me_tB_z karışımına ısıl işlem uygulayarak faz geçişlerinin tamamlanmasına ihtiyaç duyulabilmektedir. Karışımın inert ortamda yüksek sıcaklıkta belirli süre bekletilmesi ile istenen faz geçişlerinin tamamlanması sağlanarak saf Me_xB_y elde etmek mümkün olabilmektedir. Literatürde yer alan MCS ile metal borür nanopartikül sentezleme çalışmalarının bir bölümü Tablo 1'de verilmiştir. Tabloda,

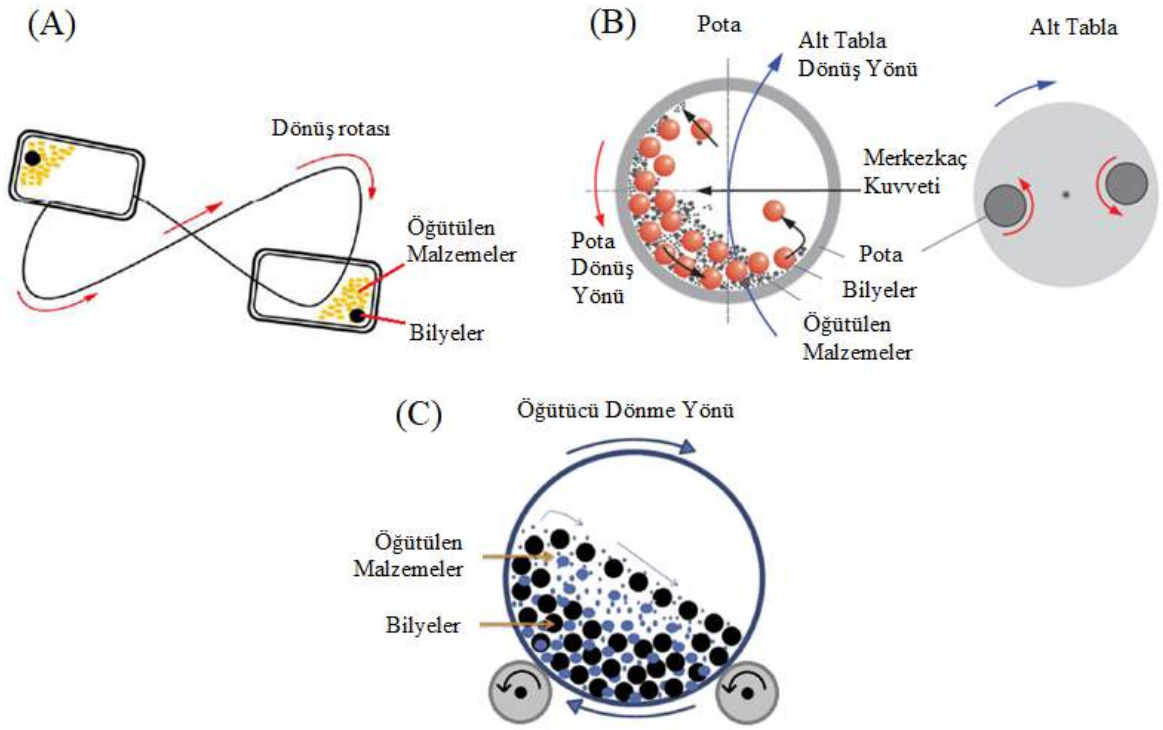
çalışmalarda kullanılan reaktantlar, öğütücü tipleri, dönme hızları, bilye/reaktant kütlesel oranları (BRKO), öğütme süreleri ve nihai ürünün özellikleri yer almaktadır.

Tablo 1. MCS yöntemi ile Me_xB_y nanopartikül sentez çalışmaları

Reaktantlar	Öğütücü Tipi	Dönme Hızı(rpm)	BRKO	Süre (saat)	Ürün	Referans
Os-B	Çalkalayıcı	1200	2,7:1	20	OsB_2, 1-10 nm kristallite boyutu	[21]
Os-B	Çalkalayıcı	1200	2,7:1	20	OsB_2-Os_2B_3, Os_2B_3, 10-20 nm tek kristalli	[22]
Ir-B	Çalkalayıcı	1200	2,7:1	30	IrB_2, 60-100 nm tane boyutu	[19]
V-B	Çalkalayıcı	1200	12:1	10	VB_x (x = 0.1, 0.25, 0.5, and 1)	[23]
Ca-B_2O_3	Çalkalayıcı	1200	10:1	6	CaB_6, 18 nm kristallite boyutu	[24]
$WO_{2,72}$-B_2O_3-Mg	Çalkalayıcı	1200	10:1	30	W_2B_5, 200 nm tane boyutu	[25]
Sm_2O_3-B_2O_3-Mg	Çalkalayıcı	1200	10:1	5	SmB_6, 80 nm tane boyutu	[26]
La_2O_3-B_2O_3-Mg	Çalkalayıcı	1200	10:1	6	LaB_6, 25-60 nm kristallite boyutu	[27]
Nb_2O_5-B_2O_3-Mg	Çalkalayıcı	1200	10:1	9	NbB-NbB_2-Nb_3B_4 nanokompozit, 63 nm tane boyutu	[28]
Ru-B	Gezegensel	450	10:1	40	RuB_x, 8,6-9,8 nm kristallite boyutu	[29]
Nb-B	Gezegensel	600	20:1	50	NbB_2, 5,9 nm kristallite boyutu	[30]
Mo-B	Gezegensel	650	7,5:1	40	MoB_2	[31]
Nb-B	Gezegensel	600	20:1	50	NbB_2, 370 nm tane boyutu	[32]
Ti-B	Gezegensel	350	2:1	25	TiB_2	[33]
Co-B_2O_3-Mg	Gezegensel	350	40:1	15	Co_2B, 7,27 nm kristallite boyutu	[34]
Fe-B_2O_3-Mg	Gezegensel	400	40:1	5	Fe_2B, 50-200 nm tane boyutu	[35]
Nb-B_2O_3-Mg-C	Gezegensel	500	20:1	7	NbB_2-NbC nanokompozit, 100 nm tane boyutu	[36]
Nb-B_2O_3-Al/Mg	Gezegensel	500	20:1	2,4	NbB_2, 35 nm tane boyutu	[37]
ZrH_2-B	Gezegensel	300	20:1	10	ZrB_2,10 nm kritallite boyutu	[38]
TiO_2/B/Ca	Gezegensel	500	7,5:1	5	TiB_2, 62 nm tane boyutu	[39]
WO_3-B_2O_3-Mg	Gezegensel	600	20:1	30	W-W_2B, 63 nm tane boyutu	[40]
WO_3-B_2O_3-Mg	Gezegensel	350	30:1	30	W_2B, 13,61 nm kristallite boyutu	[20]
WO_3-B_2O_3-Mg	Gezegensel	500	20:1	4	WB-W_2B_5, 95 nm tane boyutu	[41]
MoO_3-B_2O_3-Mg	Gezegensel	500	20:1	4	MoB,-Mo_2B-MoB_2, 90 nm tane boyutu	[42]
Cr_2O_3-B_2O_3-Mg	Gezegensel	500	20:1	4	CrB_2, 100 nm tane boyutu	[43]
Cr_2O_3-B_2O_3-Mg-C	Gezegensel	500	20:1	5	CrB/Cr_3C_2, 50 nm tane boyutu	[44]
V_2O_5-B_2O_3-Mg	Gezegensel	600	20:1	1,67	VB, 30 nm kristallite boyutu	[45]
ZrO_2-B_2O_3-Mg	Gezegensel	300	15:1	30-40	ZrB_2, -500 nm tane boyutu	[46]
ZrO_2-H_3BO_3-Mg	Gezegensel	300	15:1	60	ZrB_2, 65,7 nm kritallite boyutu	[47]
Li_2O-B_2O_3-Mg	Gezegensel	300	30:1	20	Li_3B_{14}, 370 nm tane boyutu	[48]

Co_3O_4 -V_2O_5-B_2O_3-Mg	Gezegensel	600	20:1	0,75	Co-VB nanokompozit, -30 nm tane boyutu	[49]
$LiBH_4$-$NiCl_2$-LiCl	Gezegensel	400	40:1	10	Ni-B, 5 nm tane boyutu	[50]
TiCl3/VCl_3-$LiBH_4$-LiH-THF	Gezegensel	500	30:1	4	TiB_2, VB2, 15-60 nm tane boyutu	[51]
TiO_2-B_2O_3-Mg	Bilyeli öğütücü	165	43:1	15	TiB_2, -200 nm tane boyutu	[52], [53]
ZrO_2-B_2O_3-Mg	Bilyeli öğütücü	165	43:1	15	ZrB_2, 75 nm tek kristalli	[54]

Şekil 4. Öğütücü tipleri çalışma prensipleri, A) Çalkalayıcı öğütücü, B) Gezegensel öğütücü, C) Bilyeli Değirmen [55-57]



Tablo 1'de yer alan çalkalayıcı öğütücü ile yapılmış tüm çalışmalarda Spex marka lemniscat eksenli öğütücü kullanıldığı tespit edilmiştir (Şekil 4-a). Bu öğütücü tipi 1200 rpm sabit dönme hızına sahiptir ve çalışmalarda 50 ml hacimli standart pota kullanılmıştır. Lemniscat eksende yüksek dönme sırasında bilyeler hem kendi aralarında hem de pota çeperleri ile yüksek hızda çarpışmaya maruz kalmaktadır. Spex öğütücüde açığa çıkan enerji, çalışma prensibi gereği yüksek oranda öğütülmek istenen malzemelere aktarılabilmektedir. Çalışmalarda en çok tercih edildiği görülen gezegensel öğütücü ise birbirine zıt yönde dönen alt tabla ve potadan oluşmaktadır (Şekil 4-b). Zıt yönlü dönüş esnasında oluşan merkezkaç kuvvetlerinin etkisiyle bilyeler pota çeperinin bir tarafından karşı tarafına doğru yüksek hızda ilerlemekte ve dönme hızının etkisi ile yüksek enerjili çarpışma meydana gelmektedir. Tabla ile pota dönme hızı arasında -1/1,82 veya -1/2 oranının bulunması, potada gerçekleşen dönme hızının seçilen hızdan daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar arasında bilyeli değirmenin de kullanıldığı sınırlı sayıda çalışmanın olduğu da görülmektedir. Bilyeli değirmen, dönme sırasında bilyelerin yerçekimi ivmesi ile potanın üst noktasından alt noktasına düşüşü prensibi ile öğütme yapmaktadır (Şekil 4-c). Yüksek enerjiye ulaşabilmek için genellikle büyük çapta bilyelerin kullanılması tercih edilmekte ve bilye/reaktant kütlesel oranı mümkün olduğunca yüksek tutulmaya çalışılmaktadır.

Tablo 1'de, çalkalayıcı tip öğütücüde 2,7:1 ile 12:1 arasında değişen bilye/reaktant kütlesel oranında Me-B, Me-B_2O_3, MeO-B_2O_3-R reaktantları kullanılarak Me_xB_y nanopartikül reaksiyonları gerçekleştirildiği görülmektedir. Çalışmalarda reaksiyonların1200 rpm dönme hızında 5-30 saat öğütme sonunda gerçekleştiği rapor edilmiştir. Öğütme süreleri arasında görülen farkın temelde sentezlenecek Me_xB_y fazına ve kullanılan reaktantlara göre değiştiği düşünülmektedir. Diğer taraftan çalışmalarda 6, 6,25 ve 12,7 mm çaplarında bilyeler kullanıldığı tespit edilmiştir. Bilye/reaktant kütlesel oranı her ne kadar aynı olsa da bilye çapı reaksiyon gerçekleşmesini etkileyen önemli faktörlerden biri olarak dikkat çekmektedir. Bilyelerin çarpışması sırasında açığa çıkan enerjinin miktarını belirleyen etken parametrelerden birinin bilye ağırlığı olduğu ve bilye ağırlığının bilye yarıçapının küpü ile doğru orantılı olduğu düşünüldüğünde, seçilen bilye çapının önemi ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan çalışmalarda kullanılan pota hacminin 50 ml olduğu düşünüldüğünde, bilyelerin kendi aralarında rahat çarpışma gerçekleştirebilmesi için gerekli pota içerisinde yeterli boşluğu bulmaları, bilye çapı seçiminde bir kısıt olarak karşımıza çıkmaktadır. Pota doluluk oranının doğru belirlenememesi halinde, bilye çapı ne kadar büyük olsa da optimum enerji için çarpışma koşullarını yakalamak mümkün olmayacaktır.

Tablodaki gezegensel öğütücü ile yapılan çalışmalar incelendiğinde, 2:1 ile 40:1 arasında değişen bilye reaktant kütlesel oranlarında Me-B, Me-B_2O_3-R, MeO-B_2O_3-R, MeH-B ve $MeCl_3$-$LiBH_4$-LiH reaktantları kullanılarak Me_xB_y nanopartikül reaksiyonları gerçekleştirildiği görülmektedir. Çalışmalarda reaksiyonların 300 ile 600 rpm arasında değişen dönme hızlarında 0,75-50 saat öğütme sonunda gerçekleştiği rapor edilmiştir. Diğer öğütücü tiplerinde olduğu gibi gezegensel öğütücüde de öğütme süreleri arasında görülen farkın temelde sentezlenecek Me_xB_y fazına ve kullanılan reaktantlara göre değiştiği düşünülmektedir. Diğer taraftan gezegensel öğütücüde faklı hacimlerde pota (12, 45, 80, 125, 250, 500 ml) ve bilye (0,1-40 mm) kullanmak mümkündür. Çalışmalarda farklı hacimlerde pota ve bilye seçilmesi de reaksiyon süresini etkileyen diğer parametreler olarak dikkat çekmektedir.

SONUÇLAR

Mekanokimyasal yöntemin etken parametreleri ve bu parametrelerin Me_xB_y nanopartikül sentezi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalarda ağırlıklı olarak çalkalayıcı veya gezegensel öğütücü kullanıldığı ve farklı parametrelerde sentez uygulamaları gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Çalışmalarda çoğunlukla Me-B veya MeO-B_2O_3-R reaktatlarına yüksek enerjili bilyeli öğütme uygulandığı, tercih edilen öğütme parametreleri arasında standart bir uyum olmadığı ve parametrelere bağlı olarak 5-500 nm aralığında partikül boyutuna sahip Me_xB_y fazlarının sentezlendiği görülmüştür. Dönme hızı ve bilye/reaktant kütlesel oranının artması ile sentez süresi ve partikül boyutunun beklendik şekilde azaldığı ve öğütme süresinin kısa tutulması durumunda istenen faz geçişlerinin tamamlanmadığı, uzun

tutulması durumunda ise hedeflenen Me_xB_y fazının dışında farklı faz yapıları oluşmaya başladığı anlaşılmıştır. Mekanokimyasal yöntemin birçok farklı faz yapısında Me_xB_y nanopartikül sentezlenmesine olanak sağladığı ancak laboratuvar ölçekten endüstriyel boyuta geçiş için öğütücü geliştirilmesi konusunda bir açık olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Çalışmayı destekleyen Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne teşekkür ederim.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Schwetz K. A., Lipp A., Boron carbide, boron nitride, and metal borides, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 303-306, 1985.

[2] Barron R. A., Hamilton C. E., Smith C., Chemistry of the main group elements-Chapter 6:Group 13, Rice University, Houston, 221-222, 2012.

[3] Habashi F., Handbook of extractive metallurgy, Wiley-VCH, NewYork, 4:2002-2005, 1997.

[4] Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Talmy I. G., Zaykoski J. A., Refractory diborides of zirconium and hafnium, J. Am. Ceram. Soc., 90(5), 1347-1364, 2007.

[5] Wang Y. D., Guang X. Y., Mu P., Mechanochemical synthesis and high-capacity performances of transition-metal borides as aqueous anode materials, Chin. Sci. Bull., 1-4, 2011.

[6] Jiang X., Trunov M. A., Schoenitz M., Dave R. N., Dreizin E. L., Mechanical alloying and reactive milling in a high energy planetary mill, J. Alloys Compd., 478, 246-251, 2009.

[7] Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling, Prog. Mater Sci., 46, 1-84, 2001.

[8] Takacs L., Self-sustaining reactions induced by ball milling, Prog. Mater Sci., 47, 355-414, 2002.

[9] Lea M.C., Disruption of the silver haloid molecule by mechanical force, Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag., 5(34), 206, 1892.

[10] Lea M.C., On endothermic reactions effected by mechanical force, Am. J. Sci., 46(274), 241, 1893.

[11] Ostwald, W., Kolloidchemische studien am kongorubin, Handbuch der allgemeine Chemie., 1, 70, 1919.

[12] Balaz P., Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering, Springer, Berlin, 1-119, 2008.

[13] Xu W., Chen H., Jie K., Yang Z., Li T., Dai S., Entropy-Driven mechanochemical synthesis of polymetallic zeolitic imidazolate framework, Angew. Chem. Int. Ed., 131(15), 5072-5076, 2019.

[14] Baláž P., Achimovičová M., Baláž M., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado J. M., Kumar R., Delogu F., Dutková E., Gaffet E., Gotor F. J., Mitov I., Tadej Rojac T., Senna M., Streletskii A., Wieczorek-Ciurowa K., Hallmarks of mechanochemistry:from nanoparticles to technology, Chem. Soc. Rev., 42(18), 7571-7637, 2013.

[15] Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", Marcel Dekker, New York, 26-94, 2004.

[16] Schaffer G. B., McCormick P. G., Displacement reactions during mechanical alloying. Metall. Trans. A, 21(10), 2789-2794, 1990.

[17] Takacs L., Reduction of magnetite by aluminum: a displacement reaction induced by mechanical alloying. Mater. Lett, 13(2-3), 119-124, 1992.

[18] Takacs L., Nanocomposite formation and combustion induced by reaction milling, MRS Online Proceedings Library Archive, 286,1992.

[19] Xie Z., Blair R. G., Orlovskaya N., Cullen D. A., Lapidus S. H., Kata D., Rutkowski P., Lis J., In search of the elusive IrB_2: Can mechanochemistry help?, J. Solid State Chem., 233, 108-119, 2016.

[20] Barış M., Şimşek T., Gökmeşe H., Akkurt A., Characterization of W_2B nanocrystals synthesized by mechanochemical method, Boron, 1 (1), 45 - 51, 2016.

[21] Xie Z., Graule M., Orlovskaya N., Payzant E. A., Cullen D. A., Blair R. G., Novel high pressure hexagonal OsB_2 by mechanochemistry, J. Solid State Chem., 215, 16-21, 2014.

[22] Xie Z., Blair R. G., Orlovskaya N., Cullen D. A., Payzant E. A., Thermal stability of hexagonal OsB_2, J. Solid State Chem., 219, 210-219, 2014.

[23] Wang Y., Guang X. Y., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X., Mechanochemical synthesis and electrochemical characterization of VB_x as high capacity anode materials for air batteries, J. Alloys Compd., 501(1), L12-L14, 2010.

[24] Balcı Ö., Ağaoğulları D., Duman İ., Öveçoğlu M. L., Synthesis of CaB6 powders via mechanochemical reaction of Ca/B_2O_3 blends, Powder Technol., 225, 136-142, 2012.

[25] Coşkun S., Öveçoğlu M. L., Room-temperature mechanochemical synthesis of W_2B_5 powders, Metall. Mater. Trans. A, 44 (4), 1805–1813, 2012.

[26] Ağaoğulları D., Balcı Ö., Öveçoğlu M. L., Suryanarayana C., Duman İ., Synthesis of bulk nanocrystalline samarium hexaboride, J. Eur. Ceram. Soc., 35(15), 4121-4136, 2015.

[27] Ağaoğulları D., Duman İ., Öveçoğlu M. L., Synthesis of LaB_6 powders from La_2O_3, B_2O_3 and Mg blends via a mechanochemical route, Ceram. Int., 38(8), 6203-6214, 2012.

[28] Balcı Ö., Ağaoğulları D., Öveçoğlu M. L., Duman İ., Synthesis of niobium borides by powder metallurgy methods using Nb_2O_5, B_2O_3 and Mg blends, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 26(3), 747-758, 2016.

[29] Li Z., Zheng D., Ding Z., Li Y., Yao B., Li Y., Liu X. Synthesis and characterization of noble metal borides: RuB_x (x>1), Mater. Res. Bull., 74, 188-191, 2016.

[30] Iizumi K., Sekiya C., Okada S., Kudou K., Shishido T., Mechanochemically assisted preparation of NbB_2 powder, J. Eur. Ceram. Soc., 26(4-5), 635-638, 2006.

[31] Kudaka K., Iizumi K., Sasaki T., Okada S., Mechanochemical synthesis of MoB_2 and Mo_2B_5, J. Alloys Compd., 315: 104-107, 2001.

[32] Iizumi K., Sekiya C., Okadac S., Kudou K., Shishido T., Mechanochemically assisted preparation of NbB_2 powder, J. Eur. Ceram. Soc., 26:635-638, 2006.

[33]. Jiang X., Trunov M. A., Schoenitz M., Dave R. N., Dreizin E. L., Mechanical alloying and reactive milling in a high energy planetary mill, J. Alloys Compd., 478: 246-251, 2009.

[34] Baris M., Simsek T., Akkurt A., Mechanochemical synthesis and characterization of pure Co_2B nanocrystals, Bull. Mater. Sci., 39(4), 1119-1126, 2016.

[35] Simsek T., Baris M., Kalkan B., Mechanochemical processing and microstructural characterization of pure Fe_2B nanocrystals, Adv. Powder Technol., 28(11), 3056-3062, 2017.

[36] Torabi O., Naghibi S., Golabgir M. H., Tajizadegan H., Jamshidi A., Mechanochemical synthesis of NbC-NbB_2 nanocomposite from the Mg/B_2O_3/Nb/C powder mixtures, Ceram. Int., 41(4), 5362-5369, 2015.

[37] Jafari M., Tajizadegan H., Golabgir M. H., Chami A., Torabi O., Investigation on mechanochemical behavior of Al/Mg-B_2O_3-Nb system reactive mixtures to synthesize niobium diboride, Int J Refract Metals Hard Mater., 50, 86-92, 2015.

[38] Guo S., Hu C., Kagawa Y., Mechanochemical processing of nanocrystalline zirconium diboride powder, J. Am. Ceram. Soc., 94(11), 3643–3647, 2011.

[39] Kudaka K., Iizumi K., Izumi H., Sasaki T., Synthesis of titanium carbide and titanium diboride by mechanochemical displacement reaction, J. Mater. Sci. Lett., 20, 1619-1622, 2001.

[40] Bahrami-Karkevandi M., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Nasiri-Tabrizi B., Formation and stability of tungsten boride nanocomposites in WO_3-B_2O_3-Mg ternary system: Mechanochemical effects, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 46, 117–124, 2014.

[41] Nasiri-Tabrizi B., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Bahrami-Karkevandi M., Effect of excess boron oxide on the formation of tungsten boride nanocomposites by mechanically induced self-sustaining reaction, Ceram. Int., 40(9), 14235-14246, 2014.

[42] Torabi O., Ebrahimi-Kahrizsangi R., Golabgir M. H., Tajizadegan H., Jamshidi A., Reaction chemistry in the Mg-B_2O_3-MoO_3 system reactive mixtures, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 48, 102-107, 2015.

[43] Torabi O., Golabgir M. H., Tajizadegan H., An investigation on the formation mechanism of nano CrB_2 powder in the Mg-B_2O_3-Cr_2O_3 system, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 51, 50-55, 2015.

[44] Torabi O., Golabgir M. H., Tajizadegan H., Jamshidi A., Investigating mechanochemical behavior of Cr_2O_3-B_2O_3-Mg-C quaternary system, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 64, 200-204, 2017.

[45] Hassanzadeh-Tabrizi S. A., Davoodi D., Beykzadeh A. A., Salahshour S., Fast mechanochemical combustion synthesis of nanostructured vanadium boride by a magnesiothermic reaction, Ceram. Int., 42(1), 1812-1816, 2016.

[46] Akgün B., Çamurlu H. E., Topkaya Y., Sevinç N., Mechanochemical and volume combustion synthesis of ZrB_2, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 29(5), 601-607, 2011.

[47] Aminikia B., Youzbashi A. A., Effect of milling time on mechanochemical synthesis of nanocrystalline zirconium diboride, Matt. Phys. Mech., 17, 1-5, 2013.

[48] Önder O., Synthesis of lithium borides by mechanochemical process, Yüksek Lisans Tezi, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences Of Middle East Technical University, Ankara, 1-66, 2009.

[49] Sharifi H., Faradonbeh S. R., Tayebi M., Production and characterization of cobalt/vanadium boride nanocomposite powder by mechanochemical method, Matt. Phys. Mech., 202, 251-257, 2017.

[50] Shao J., Xiao X., Fan X., Chen L., Zhu H., Yu S., Wang Q., A low temperature mechanochemical synthesis and characterization of amorphous Ni-B ultrafine nanoparticles, Mater. Lett., 109, 203-206, 2013.

[51] Kim J. W., Shim J. H., Ahn J. P., Cho Y. W., Kim J. H., Oh K. H., Mechanochemical synthesis and characterization of TiB_2 and VB_2 nanopowders, Mater. Lett., 62: 2461-2464, 2008.

[52] Welham N. J., Formation of nanometric TiB_2 from TiO_2, J. Am. Ceram. Soc., 83(5), 1290-1292, 2000.

[53] Welham N. J., Formation of TiB_2 from rutile by room temperature ball milling, Miner. Eng., 12(10), 1213-1224, 1999.

[54] Setoudeh N., Welham N. J., Formation of zirconium diboride (ZrB_2) by room temperature mechanochemical reaction between ZrO_2, B_2O_3 and Mg, J. Alloys Compd., 420, 225-228, 2006.

[55] Chen L., Leslie D., Coleman M. G., Mack J., Recyclable heterogeneous metal foil-catalyzed cyclopropenation of alkynes and diazoacetates under solvent-free mechanochemical reaction conditions, Chem. Sci., 9(20), 4650-4661, 2018.

[56] Wilkening M., Düvel A., Preishuber-Pflügl F., da Silva K., Breuer S., Šepelák V., Heitjans P., Structure and ion dynamics of mechanosynthesized oxides and fluorides. Z. Kristallogr. Cryst. Mater., 232(1-3), 107-127, 2017.

[57] Khadka P., Ro J., Kim H., Kim I., Kim J. T., Kim H., Lee J., Pharmaceutical particle technologies: An approach to improve drug solubility, dissolution and bioavailability, Asian J. Pharm. Sci., 9(6), 304-316, 2014.

Fluxing of South African Chromite Ore with Colemanite

M.W. Erwee[1], I.J. Geldenhuys[1], M.B. Sitefane[1], and M. Masipa[1]

[1]Mintek, Randburg, South Africa (isabelg@mintek.co.za)

ABSTRACT

South African chromite ores are smelted using SiO_2 and CaO as fluxes. The purpose of SiO_2 is to lower the high melting point of the ore, while CaO is added to ensure that the slag that forms on smelting is fluid in enough to enable slag/alloy separation and tapping from the furnace. Colemanite is a borate mineral originating primarily from Turkey and has the nominal, ideal composition $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$. B_2O_3 readily fluxes chromite and low amounts of this compound can yield the same lower melting point than SiO_2. In addition, colemanite already contains CaO, which aids in making the resulting smelting slag more fluid.

Laboratory-scale smelting tests were conducted at Mintek over the course of 18 months. The work included evaluation of a variety of boron-containing materials to replace conventional fluxes. In this paper, selected results of the modelling and laboratory-scale tests using high and low grade colemanite flux, are presented.

INTRODUCTION

The BOFLUX project was an initiative launched in response to the second ERA-MIN joint call in 2014 on sustainable supply of raw materials in Europe. At the time, both chromium and borate minerals were on the 2014 EU critical raw materials list (European Commission, 2014). In this document, it was quoted that South Africa held 80% of the world's chromite resources, while Turkey held 98% of the world's borate minerals.

The project was based on the premise that several process improvements were possible using borate minerals as fluxes during chromite smelting when compared to conventional fluxes. The possible improvements envisaged were lower impurity levels (higher Cr grade), reduced operating temperatures, reduced flux consumption, reduced slag to metal ratios, and lower energy consumption. South African chromite smelting operations provided a good platform for testing of the effectiveness of borate minerals in the smelting of chromite ore starting with fundamentals and thermodynamic modelling, which was then used as a guideline for laboratory-scale testwork.

In this paper, one of the basic thermodynamic principle used to promote fluxing with borates is discussed. Furthermore, selected results from laboratory scale tests conducted at Mintek where conventional fluxes amongst others were tested against borates, are also discussed. For a full discussion of the conventional fluxing of chromite ores in South African operations, principles behind fluxing with borates, modelling work to determine employed recipes, and additional laboratory-scale refining of HCFeCr to remove boron, one should consult the already published Journal paper titled, "Fluxing of South African chromite ore with colemanite".

METHODS

Theoretical basis of colemanite as a possible flux for ferrochrome production

As an alternative to SiO_2 as flux and CaO as slag modifier, borate minerals have been suggested for chromite smelting. The basis for this is that B_2O_3 is a very strong flux for gangue in chromite ores (MgO & Al_2O_3). This is quite evident if one considers Figure 1 which was calculated using FactSage 7.1. In summary, the figure highlights that the addition of B_2O_3 flux as low as 10% leads to an increase in both the 1650°C and 1750°C liquidus regions. The benefit of this increased liquidus region is manifold, for example, less SiO_2 is required to reduce the melting point of the gangue for typical furnace operating temperatures. Aside from the lower SiO_2, other foreseeable benefits are reduced slag volume, lower slag to metal ratio, lower energy consumption, decreased Si alloy contamination etc.

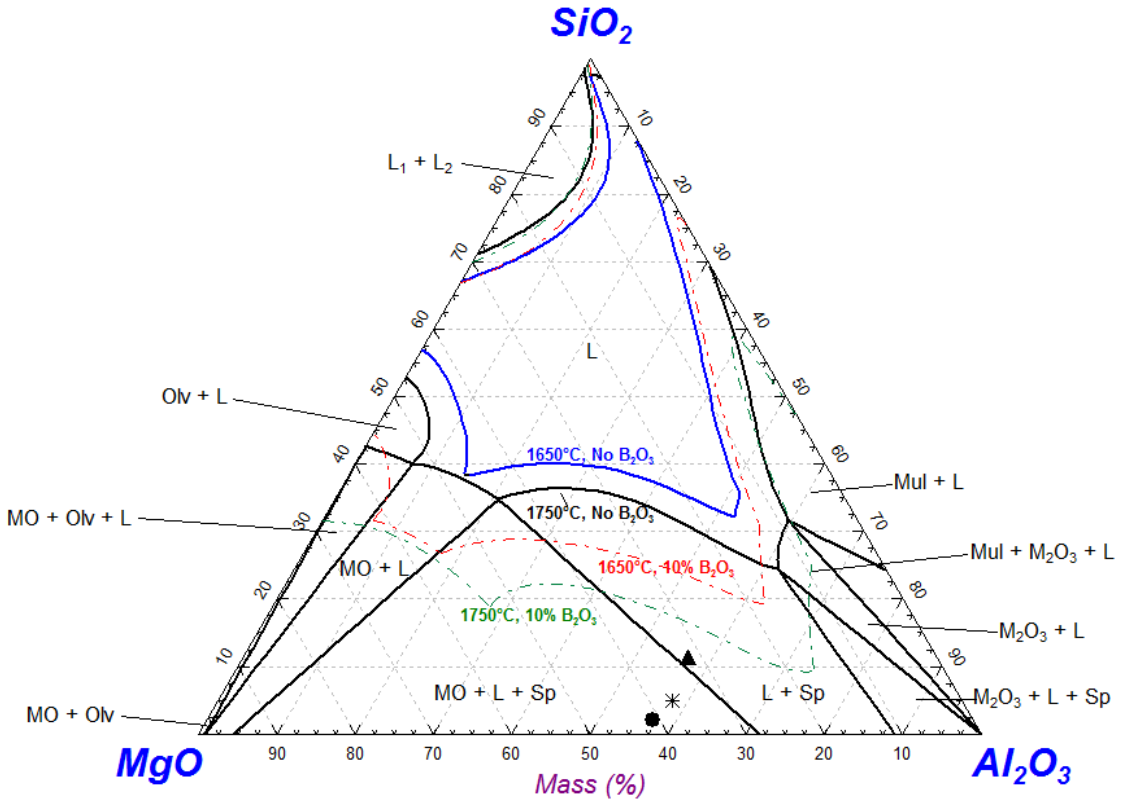


Figure 1: Polythermal projections of the SiO_2-MgO-Al_2O_3-B_2O_3 system at 1650 and 1750 °C (Diagram drawn using FactSage 7.1); Sp = Spinel, MO = Monoxide (MgO), S = SiO_2, M_2O_3 = corundum, L = Liquid, Olv = Olivine, Mul = $3Al_2O_3.2SiO_2$)

Laboratory-scale test work

Thermodynamic modelling was done to help guide testwork for this project. The modelling work was done using a combination FactSage™ 7.1 (Bale, 2016) and ChemApp v 6.4.5 via the ChemAppForPy API (version 0.1.4).

Overall, laboratory-scale crucible tests were conducted for about 18 months. Various grades of chromite ores, as well as different types of borate minerals were tested. These included pure B_2O_3, various grades of ulexite ($NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O$) as well as various grades of colemanite. In this paper, only a subset of all of the results are given, in this case, that of high Cr/Fe chromite fluxed with, SiO_2 only, B_2O_3 only, conventional smelting regimes, and the two grades of colemanite (*i.e.* high grade colemanite (HGC) and low grade colemanite (LGC)). The tests with colemanite were benchmarked against all the other tests.

In addition to fluxes, two stoichiometric carbon reductant addition were tested. In both cases the same locally sourced anthracite was the source of carbon reductant. For the first stoichiometric addition, the total anthracite required as reductant was calculated on the basis of the total amount of carbon required for full reduction of Cr_2O_3 (as $FeCr_2O_4$ and $MgCr_2O_4$), FeO_x (as $FeCr_2O_4$ and Fe_3O_4) to Cr and Fe respectively, these are known as "low carbon cases" (*i.e.* 18% anthracite added). For the second stoichiometric addition, the unintended but certain reduction of SiO_2 and B_2O_3 were compensated for in the calculation, this case was referred to as "high carbon cases" amounting to about 25% anthracite. Table 3 summarises the chemical composition of the chromite ore, colemanite fluxes, and fixed carbon composition. Other flux compositions are not reported as these were fairly pure substances.

Table 3: Chemical composition of chromite ore, colemanite fluxes, and anthracite reductants

High Cr/Fe Ore									
Ore	Cr_2O_3	Al_2O_3	CaO	FeO	SiO_2	MgO	MnO	TiO_2	Cr/Fe
%	44.12	12.61	0.81	22.77	6.61	12.30	0.22	0.56	1.71

Colemanite fluxes							
	CaO	FeO	SiO_2	MgO	LOI[1]	B_2O_3	Na_2O
High grade colemanite	27.0	0.04	4.0	3.0	25.46	40	0.5
Low grade colemanite	26.0	-	13.0	-	34	27.0	-

Anthracite reductant									
Fixed Carbon	Moisture	Volatiles	Ash	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	TiO_2
80.5	1.6	6.2	11.7	2.9	0.5	0.7	0.1	5.4	0.2

İt should be noted that the amount of flux added was based on the amount of flux required to fully dissolve residual $MgAl_2O_4$ in the slag as predicted using the thermochemical calculations done in FactSage. Exceptions were for HGC and B_2O_3 fluxes, where additional amounts of flux were explored to check sensitivity of the smelting process with varying amounts of flux compared to the conventional recipe. Fluxes tested were:

- SiO_2 only (10%)
- Varying amounts of pure B_2O_3 (3, 4.3, 5 and 8%)
- Varying amounts of HGC (3, 6 and 9%)
- A fixed amount of LGC (which would be suitable as per the prediction)
- CaO+SiO_2 (conventional recipe of 9.5% SiO_2 + 7.5% CaO)

All tests were conducted using a 30 kW induction furnace at 1650°C and 1750°C. In all cases, the sample was held at the required temperature for 1 hour, after which the furnace was switched off and left to cool down. Analysis of metal and slag was by means of ICP-OES for Cr, Fe, Si, Mn, Ti, V, LECO for C and S, and ICP-MS for B.

RESULTS AND DISCUSSION

Three factors were compared to one another for the smelting tests. These are the relative amount of bulk alloy that formed (this serves as an indication of the effectiveness of the flux used to facilitate metal-slag separation), the %Cr in the metal (charge chrome typically has a minimum of 50%), and main impurity levels (that is, Si and B which plays an important role in the valuing of high-carbon ferrochrome and must be minimised to avoid penalties).

The amount of bulk alloy formed refers to the recoverable lump of alloy that settles at the bottom of the crucible after testing. Metal entrained in the slag phase is often difficult to physically separate and is not, on laboratory scale, deemed appropriate to compare based on previous experience at Mintek. Since the slag is contaminated with metal in most cases (as will be shown later in this section of the report), the slag analysis was disregarded in all calculations. Consequently, the mass recovery of Cr is also not calculated. The bulk alloy phase was found to be more homogenous (little entrainment of slag particles found) and hence used for comparison. For all practical purposes, a comparative study of the quality of the alloy was more suitable, since recovery of elements in industrial processes are almost always different from laboratory tests.

Results are presented in bar-chart format for easy comparison. Where no bar is presented on the chart, the test (or set of tests) failed. Failed tests are tests where no discernible metal and slag phase could be identified and separated due to severe entrainment. These ‘failed’ tests were repeated at least once to ensure that the result was consistent. Error bars on the charts indicate the standard deviation for the particular quantity. Where no error bar exists, a single test was done for the particular case. The variability of these tests were usually confirmed by a similar case. This was done for two reasons: firstly, to do a test that would be more industrially relevant for actual furnace operations and secondly to limit the amount of tests that could be carried out within the budget for this project.

[1] Crystal water, moisture and any volatile matter.

Comparison of the relative amount of bulk alloy formed

The bulk mass for tests that produced an alloy product are shown in Figure 2. From the figure, the following was deduced: No separable bulk alloy could be produced at 1650°C using the conventional recipe or levels of less than 6% of either lower or higher grade colemanite. The best result achieved, in terms of the amount of metal was where 4.3% pure B_2O_3 was used. Whether it would be cost-effective to use pure B_2O_3 as flux is yet to be explored, as it is even more expensive than colemanite or a combination of conventional fluxes.

On the other hand, from the tests done at 1750°C, there were no statistically significant difference between using low or high grade colemanite vs. conventional fluxes. Operating at a temperature of 1750°C also defeats one of the major aims of the project, which is, operating at lower temperatures.

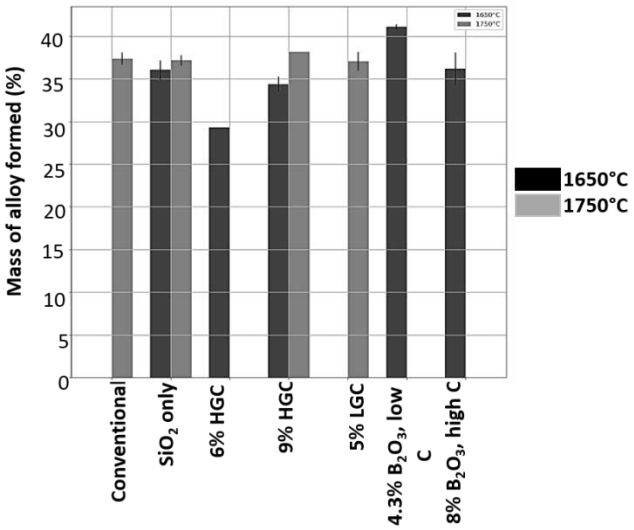


Figure 2: Results summary (mass of alloy formed) for chromite with high Cr/Fe ratio (error bar indicated standard deviation on tests)

Comparisons of the alloy grade

The amount of alloy formed is not the only parameter that needs to be considered. Grade is assessed by not only the total amount of Cr in the product, but also the level of impurities, in this case Si and B present, as this would affect the customer downstream.

The amount of Cr in the metal for each of the cases where bulk alloy was formed is shown in Figure 3. It was found that in all but one case, the minimum specification for charge chrome of 50%Cr was achieved. Just as for the amount of metal formed, it does seem that there is no statistically discernible difference when comparing conventional smelting at 1750°C to using ~9% high or 5% low grade colemanite at 1650°C. However, the fact that an alloy can be formed at 1650°C using HGC with this ore is promising, as this implies that the overall operating temperature can be decreased yielding more or less the same result as using conventional fluxes at 1750°C.

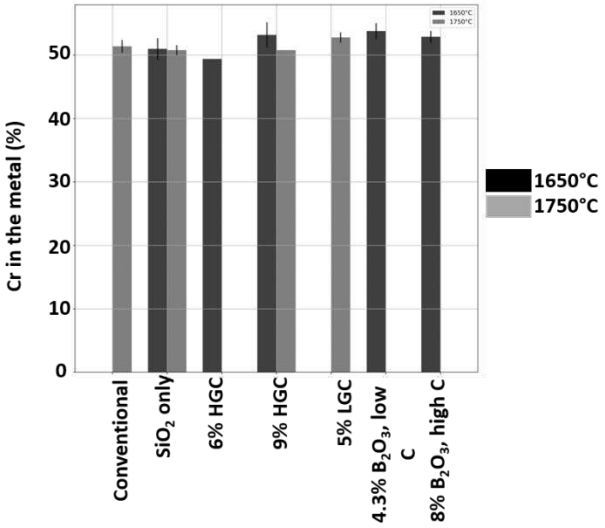


Figure 3: Results summary (Cr grade) for chromite with high Cr/Fe ratio (error bar indicated standard deviation on tests)

The level of impurities in each case is given in Table 4. As expected, less Si is present in tests where borates are used. This could be attributed to two factors – firstly, less SiO_2 is present to be reduced in the first place, but secondly that B_2O_3 is preferentially reduced to SiO_2. The amount of B present in the alloy is higher at 1750°C than 1650°C, which was also expected.

In terms of assessing the severity of B-contamination in HCFeCr, there is no formal boron specification that the authors could find in any standard or literature. However, during the production of stainless steel, there might be a very tight specification on the amount of boron present. This is beyond the scope of this particular paper. The authors did do some initial tests on converting of HCFeCr with the aim of boron removal. These results will be reported in a separate publication.

Table 4: Impurity levels for alloy formed from chromite with a high Cr/Fe ratio

	T = 1650°C		T = 1750°C	
Fluxing regime	%Si (±SD)	%B (±SD)	%Si (±SD)	%B (±SD)
Conventional	-	-	1.03 ± 0.22	-
SiO_2 only	5.38 ± 1.47	-	7.71 ± 0.8	-
6% HGC	1.26 ± 0.07	-	-	-
9% HGC	2.98	1.21	3.1	4.9
5% LGC	-	-	1.8 ± 0.6	0.18 ± 0.01

Thermodynamic calculations for energy requirement and slag viscosity

As part of the thermodynamic calculations in FactSage 7.1, the energy requirement for smelting is also calculated. The results of that calculation is given in Table 3, along with the expected viscosity of the slag, also calculated using the Viscosity module of FactSage 7.1. Smelting chromite at 1650°C with 9% HGC would save roughly 3% on the total energy requirement when compared to smelting using conventional fluxes at 1750°C. The reason that this value is lower than expected is due to the fact that some 25-30% by mass of the colemanite is present as crystal water. Calcination of colemanite before use in a furnace would reduce the energy requirement even more. However, if one takes a longer term view, the reduced operating temperature can have significant benefits for a smelter.

Table 5: Theoretical slag viscosity and energy requirement for smelting

	1650°C	1750°C

Fluxing regime	Slag Viscosity [poise]	Energy requirement [MWh/t FeCr)	Slag Viscosity [poise]	Energy requirement [MWh/t FeCr)
Conventional	1.8	3.15	1.7	3.45
SiO_2 only	2.7	3.29	1.8	3.60
6% HGC	1.5	3.27	0.9	3.60
9% HGC	1.3	3.33	0.8	3.64
5% LGC	1.8	3.25	1.1	3.58

CONCLUSIONS

Fluxing of chromite ore with borate ores shows promise, but many factors need to be taken into account to gain maximum benefit from it. Results from laboratory tests show that it is indeed possible to reduce operating temperatures from 1750°C to 1650°C using colemanite over conventional fluxes. The amount and grade of alloy formed when using colemanite as flux at 1650°C was more or less the same when compared to the conventional smelting case at 1750°C. In some cases (e.g. with pure B_2O_3 as flux), it was found that the grade of the alloy was increased by some 1-2% Cr, which does imply that some more testwork with borates is required to get a full picture of the potential benefits thereof. Furthermore, tests need to be conducted on pilot-scale on a longer term campaign to confirm the results found on laboratory scale. This is especially important to determine the optimal level of flux and reductant relevant to furnace operations and account for other factors such as the conductivity of the slag when B_2O_3 is present. The ultimate success of colemanite as a flux will depend greatly the relative cost of flux balanced against the short and longer term benefits realised, especially since conventional fluxes are cheap and sourced locally, when compared to borates, which would have to be sourced from, for example, Turkey.

ACKNOWLEDGEMENTS

This paper is published by permission of Mintek. The authors would like to thank Mintek, ERAMIN and the South African Department of Science and Technology for sponsoring the work. The contributions of our colleagues are gratefully acknowledged.

Finally, the authors wish to thank the all of the partners of the BOFLUX consortium (Ab Etiproducts Oy, Finland and Siyanda Chrome Company Pty Ltd) for their support with material and endless discussions during the project – without them, this project would not have been possible. Mintek also acknowledges the support of NIPMO in the ongoing maintenance of its IP portfolio.

REFERENCES

Cramer, L., Basson, J., and Nelson, L, 2004. The impact of platinum production from UG2 ore on ferrochrome production in South Africa. JSAIMM, 104(9), pp. 517-527.

Erwee, M.W. and Geldenhuys, I.J. "Mintek External Report 7276: First progress report on the BOFLUX project: Theoretical Evaluation of Using Boron-Containing Minerals in Chromite Smelting," Mintek, Randburg, 2016.

European Commission, 2014. from http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52014DC0297&from=EN accessed 2018-02-12.

Gasik, M., 2013. Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology. Waltham, USA: Elsevier.

Geldenhuys, I., 2013. Aspects of DC Chromite Smelting At Mintek: An Overview. The Thirteenth International ferroalloys congress, INFACON XIII, pp. 31-47. Almaty, Kazakhstan.

Hayes, P. (2004). Aspects of SAF Smelting of Ferrochrome. Infacon X: The Tenth International ferroalloys congress, INFACON X, pp. 1-14. Cape Town, South Africa.

Hockaday, S.A.C. and Bisaka, K.B. “Some aspects of the production of ferrochrome alloys in pilot DC arc furnaces at Mintek,” in Infacon XII, Helsinki, Finland, 2010.
Holappa, L., & Xiao, Y., 2004, August. Slags in ferroalloys production-review of present knowledge. JSAIMM, 104(7), pp. 429-438.

Jones, R.T. and Erwee, M.W., 2016. Simulation of ferro-alloy smelting in DC arc furnaces using Pyrosim and FactSage. Calphad (55), pp. 20-25.

Melili, A.S. and Nisbett, E.G. "STP1042 Residual and Unspecified Elements in Steel", Philadelphia: ASTM, 1989, pp. 152-153.
Pariser, H., 2017. Re-positioning South Africa. Presentation at the SAIMM Chrome Colloquium 19-20 June 2017, Mintek, Randburg, South Africa

Ringdalen, E. R., 2015, Energy consumption during HCFeCr-production at Ferbasa. INFACON XIV, pp. 668-675. Kiev, Ukraine.

Waclawska, I., 1988. Thermal decomposition of colemanite. Thermochimica Acta, 126, pp. 307-318.

Solid State Chemistry of Metal Borides – Versatile Materials for Thermoelectrics, Catalysis, and further Applications

Barbara Albert

Eduard-Zintl-Institute of Inorganic and Physical Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 12, 64287 Darmstadt, Germany (e-mail: albert@ac.chemie.tu-darmstadt.de)

ABSTRACT

Metal borides are very versatile inorganic substances, concerning their compositions, their structures, and also their properties. It is well known that many of them are very hard and refractory materials. At the same time, several boride representatives have excellent electrical or magnetic characteristics. Here, new findings on different remarkable characteristics of borides will be discussed. The thermoelectric properties of hexaborides, anisotropic magnetic behavior of monoborides, and catalytic activities of cobalt and nickel borides are highlighted.

INTRODUCTION

Boron is unique in its electronic structure and bonding situation in many different compounds, as it has been described in several reviews and book chapters (e.g. [1-2]). The unusual electronic state of the element results in a huge diversity of special features of the boron atom arrangements in its compounds, and those relate to the chemical and physical properties as well as the applicability of the inorganic solids and materials. Structural diversity displays as boron atoms in 3D frameworks, layers, chains, dumbbells, or isolated atoms (Fig. 1). Properties range from brittle ceramics to metals with high conductivities, even superconductivity (MgB_2[3], see also e.g. [4]).

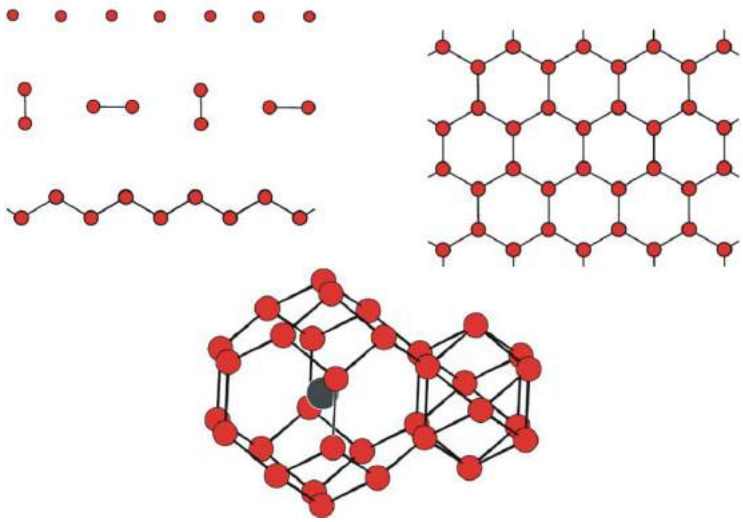


Fig. 1 Structural entities in boron materials (examples), boron atoms are red.

The article will present new findings on borides that exhibit interesting thermoelectric,[5-7] magnetic,[8] and catalytic[9.10] properties.

METHODS

Solid samples of borides were synthesized by high-temperature methods as described in earlier publications, as there are reactions in induction furnace (Fig. 2) and electric arcs,[5,6] chemical vapour transport reactions,[11-13] and further techniques. Densification was dome by spark plasma sintering. X-ray diffraction methods included powder investigations in Debye-Scherrer geometry (STADI P diffractometer, STOE) and measurements of compacted samples in Bragg-Brentano geometry (EMPYREAN diffractometer, PANALYTICAL). Thermal analyses (DTA/TGA, DSC, NETZSCH instruments) and thermoelectric measurements (Seebeck, LFA, LINSEIS instruments) were performed between room temperature and 1300 K. Catalytic tests were run as described in references [9,10].

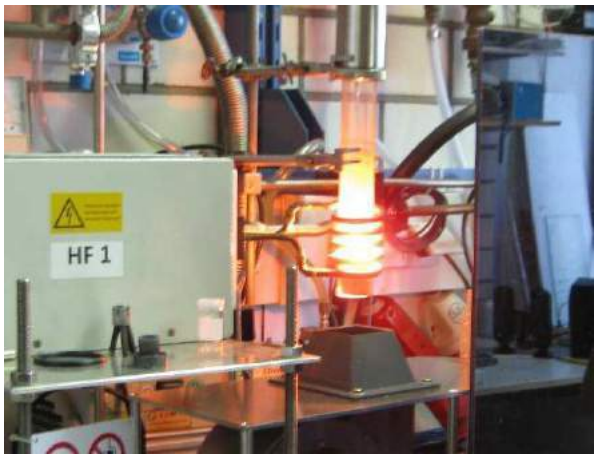


Fig. 2 High-frequency induction furnace for solid state reactions up to > 2500 K under protective atmospheres (crucibles from tantalum, carbon, or boron nitride).

RESULTS AND DISCUSSION

Crystals of borides with framework structures of octahedral entities werde grown from borate melts, which is a new synthesis method.[7,14] Examples shown in Fig. 3 are LaB_6 and SmB_4. The hexaboride structure (Fig. 4) is very flexible in terms of possible combinations with metal atoms of different size and valence. Combined with M^{III} like lanthanum, MB_6 is obtained that is highly conductive. With divalent metals, the properties can be tuned between semi-conducting and semi-metallic, which makes them interesting for thermoelectric applications.

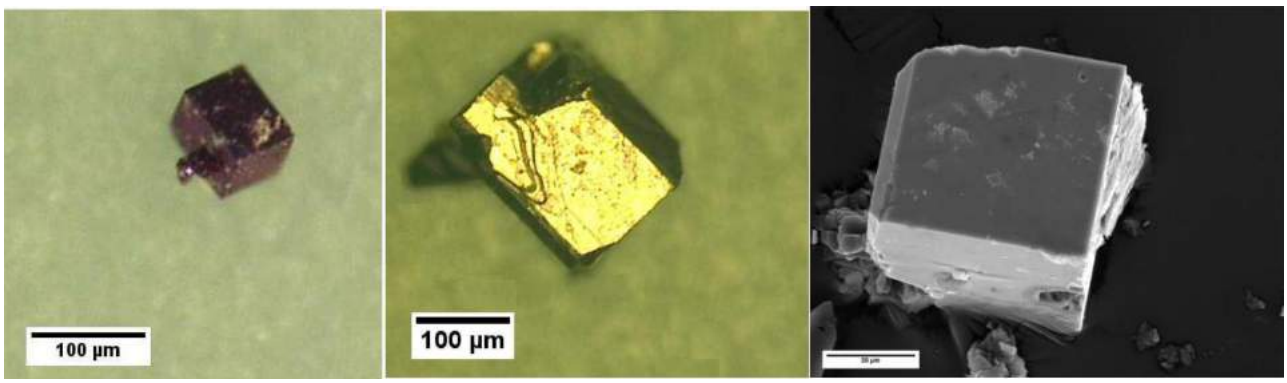


Fig. 3 Crystals of violet LaB_6 and SmB_4, that has metallic appearance (left and middle, light microscope), scanning electron micrograph of LaB_6 (right).

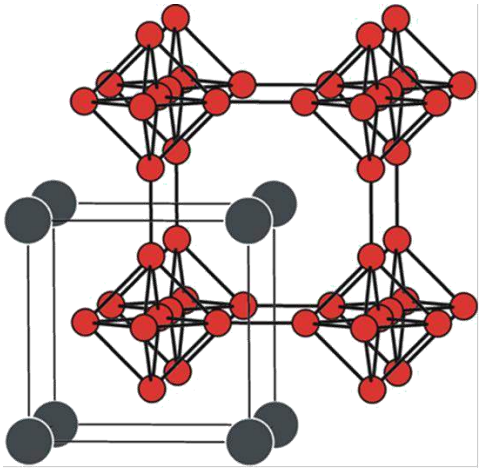


Fig. 4 Hexaboride crystal structure.

Europium hexaboride, $Eu^{II}B_6$, was found to show high Seebeck coefficients and low thermal conductivities, resulting in promising figures of merit, given as *zT* values (Fig. 5).[7,15] The excellent properties can even be optimized by carbon doping. This material is considered to be a suitable p-type leg for new thermoelectric module concepts designed for high-temperature uses.

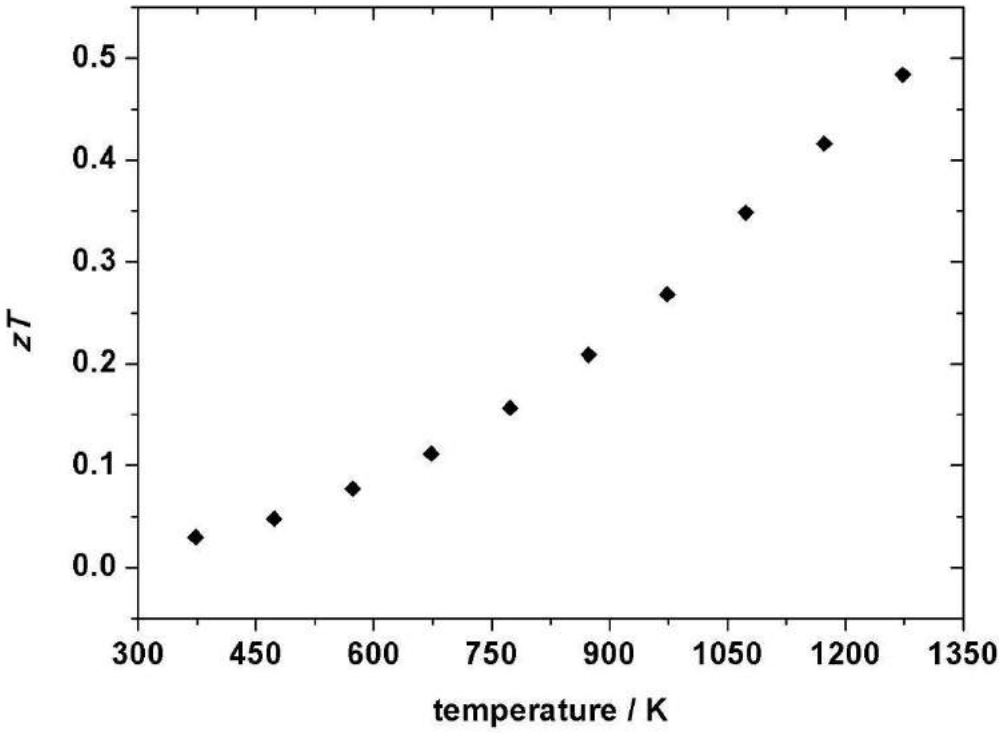


Fig. 5 High-temperature thermoelectric properties of europium hexaboride, EuB_6, presented by its figures of merit (*zT*).

By chemical vapor transport, different modifications of manganese monoboride were crystallized. Single crystals of α-MnB show needle-like shapes (Fig. 6) and were found to exhibit magnetic properties that depend on the direction of measurement;[8,16] these results are comparable to what has been described earlier for samples of β-MnB that was obtained by different synthesis methods.[17]

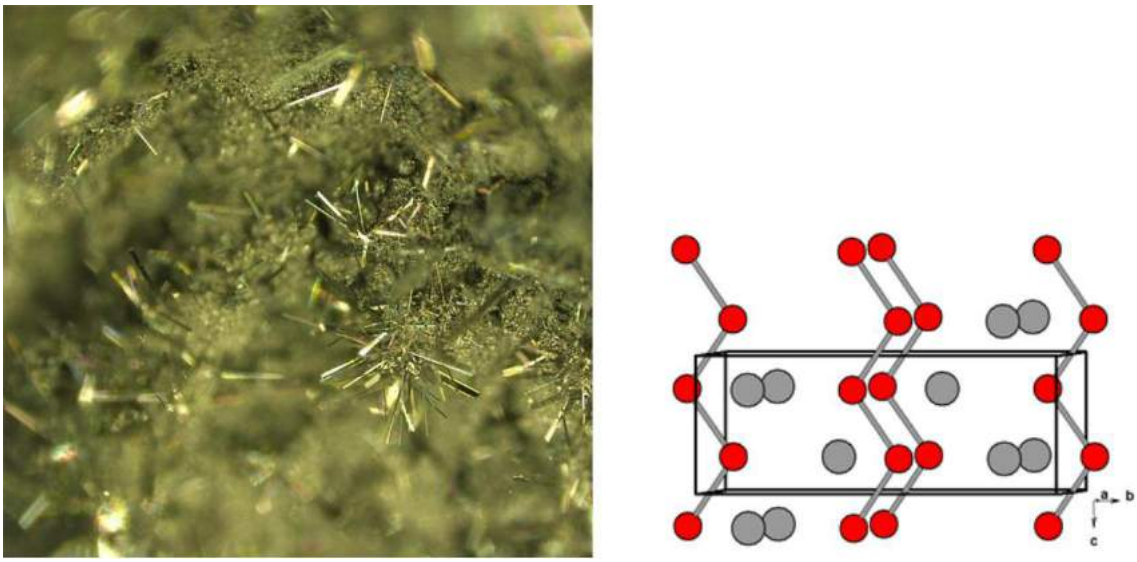


Fig. 6 Crystals of α-MnB obtained by chemical vapor transport reactions (left) and crystal structure with boron atom zig-zag chains along one crystallographic direction, *c*. (right).

Saturation magnetization and field dependence vary depending on the direction of view. A structure-property relationship due to the arrangement of the boron atm zig-zag chains is highly probable, but remains to be confirmed by theoretical methods.

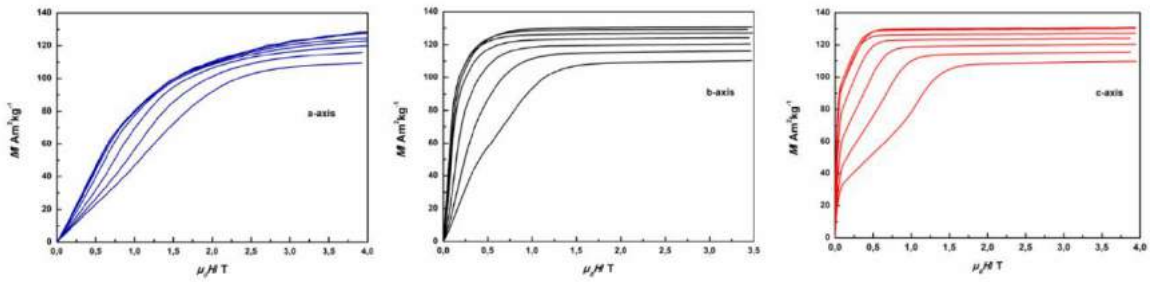


Fig. 7 Magnetic aniosotropy of α-MnB.

Finally, the catalytic potential of borides shall be highlighted by discussion new results on the hydrogenation of aroma chemicals (e.g. citral) and on the oxygen evolution reaction that is part of the electrochemical water splitting process. In both cases, new catalysts are highly sought after recently, and borides have shown to be promising candidates. Co_2B and the new compound Ni_7B_3[18] were compared concerning their hydrogenation acticity, and nanoscale samples (Fig. 8, left) obtained by low-temperature precipitation reaction in solvents were shown to be very selective for C=O and C=C bonds, depending on the choice of parameters.[9] Iron-doped Co_2B (Fig. 8, right) was found to be an interesting substitute material for noble-metal oxides that are used nowadays as catalysts in water electrolysis.[10]

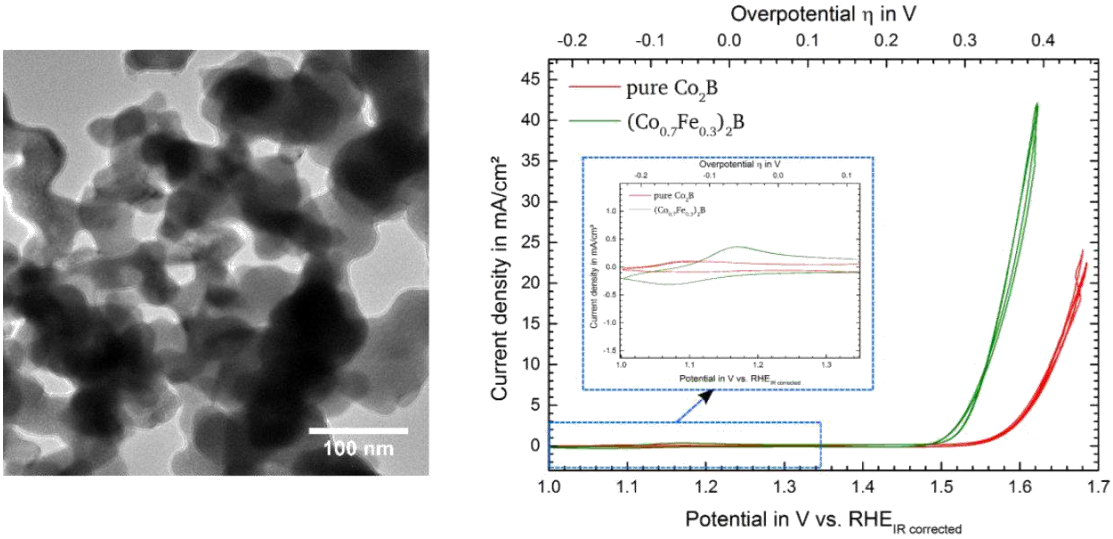


Fig. 8 Transmission electron micrograph of catalytically active Ni_7B_3 (left), electrocatalytic activity of iron-doped Co_2B (right).

CONCLUSIONS

The contribution summarizes new findings on borides that make them potential candidates as innovative materials in different fields of applications of high relevance (thermoelectricity, magnetism, catalysis).

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Prof. Dr. M. Somer and Pavezyum Advanced Chemistry for donating high-quality nano boron samples to our laboratory. Financial support of the Technische Universität Darmstadt is gratefully acknowledged. Collaborators who contributed to the work are quoted under REFERENCES.

REFERENCES

[1] B. Albert, H. Hillebrecht

Boron – elemental challenge for experimenters and theoreticians
Angew. Chem. 121 (2009) 8794, Int. Ed. 48 (2009) 8640

[2] B. Albert, K. Hofmann

Metal borides, in „Handbook of Solid State Chemistry: Materials and Structure of Solids“ (Hrsg. Dronskowski, Kikkawa, Stein), Vol. 1, Wiley, 2017

[3] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu
Superconductivity at 39 K in magnesium diboride

Nature 410 (2001) 63

[4] M. Kayhan, E. Hildebrandt, M. Frotscher, A. Senyshyn, K. Hofmann, L. Alff, B. Albert
Neutron diffraction and observation of superconductivity for tungsten borides, WB and W_2B_4 Solid State Sci. 14 (2012) 1656

[5] M. Gürsoy, M. Takeda, and B. Albert
High-pressure densified solid solutions of alkaline earth hexaborides (Ca/Sr, Ca/Ba) for high-temperature thermoelectric application

J. Solid State Chem. 221 (2015) 191

[6] M. Gürsoy, S. Hempel, A. Reitz, K. Hofmann, B. Albert
Thermoelectric Properties of *p*-Type Semiconducting NaB_5C with Hexaboride-Type Structure, Compared to Layered MB_2C_2 (M = La, Ce) Z. Anorg. Allg. Chem. 640 (2014) 2714

[7] M. Gürsoy, PhD Thesis, Darmstadt 2016.
[8] N Kalyon, PhD Thesis, Darmstadt 2019.
[9] N. Kalyon, K. Hofmann, J. Malter, M. Lucas, P. Claus, B. Albert
Catalytic activity of nanoscale borides: Co_2B and Ni_7B_3 in the liquid-phase hydrogenation of citral
J. Catal. 352 (2017) 436

[10] S. Klemenz, J. Schuch, St. Hawel, A.-M. Zieschang, B. Kaiser, W. Jaegermann, and B. Albert

Highly Efficient Oxygen Evolution Electrocatalyst by Incorporation of Iron into Nanoscale Cobalt Borides

ChemSusChem 11 (2018) 3150

[11] A. Knappschneider, C. Litterscheid, D. Dzivenko, J. A. Kurzman, R. Seshadri, N. Wagner, J. Beck, R. Riedel, B. Albert

Possible Superhardness of CrB_4

Inorg. Chem. 52 (2013) 540

[12] A. Knappschneider, C. Litterscheid, N. C. George, J. Brgoch, N. Wagner, J. Beck. J. A. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert

Peierls-distorted monoclinic MnB_4 with a Mn-Mn bond
Angew. Chem. 126 (2014) 1710, Int. Ed. 53 (2014) 1684

[13] A. Knappschneider, C. Litterscheid, J. Brgoch, N. C. George, S. Henke, A. K. Cheetham, J. G. Hu, R. Seshadri, B. Albert

Manganese Tetraboride, MnB_4: High-Temperature Crystal Structure, p-n Transition, ^{55}Mn NMR Spectroscopy, Solid Solutions, and Mechanical Properties
Chem. Eur. J. 21 (2015) 8177

[14] C. Büchner, unpublished work.
[15] M. Gatterdam, unpublished work.
[16] N. Kalyon, M. Fries, O. Gutfleisch, B. Albert

Structure and anisotropic magnetism of manganese monoborides
to be published

[17] M. Fries, Z. Gercsi, S. Ener, K. P. Skokov, O. Gutfleisch

Magnetic, magnetocaloric and structural properties of manganese based monoborides doped with iron and cobalt – a candidate for thermomagnetic generators Acta Mater. 113 (2016) 213e220.

[18] K. Hofmann, N. Kalyon, C. Kapfenberger, L. Lamontagne, S. Zarrini, R. Berger, R. Seshadri, B. Albert

Metastable Ni_7B_3: A New Paramagnetic Boride from Solution Chemistry, Its Crystal Structure and Magnetic Properties

Inorg. Chem. 54 (2015) 10873

Mechanical Alloying and Sintering of Laboratory Synthesized Fe_2B Reinforced Al-7Si Composites

Sıddıka Mertdinç[1], Yakup Yürektürk[2], Duygu Ağaoğulları[3], M.Lütfi Öveçoğlu[4]

[1,3,4] Istanbul Technical University, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Particulate Materials Laboratories (PML), Ayazağa Campus, 34469 Maslak, Istanbul, Turkey

[1] (e-mail: mertdinc@itu.edu.tr) [3] (e-mail: bozkurtdu@itu.edu.tr) [4] (e-mail: ovecoglu@itu.edu.tr)

[2] Istanbul Technical University, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Ayazağa Campus, 34469 Maslak, Istanbul, Turkey

[2] (e-mail: yurekturky@itu.edu.tr)

ABSTRACT

The present study reports the mechanical alloying (MA) and sintering of laboratory synthesized iron boride (Fe_2B) particulate-reinforced Al-7 wt.% Si composites. Fe_2B was synthesized from Fe_2O_3, B_2O_3 and Mg powder mixtures by using mechanochemical synthesis (milling for 7 h) and selective acid leaching (with 6 M HCl) processes as published at our previous study [1]. 8 g powder batches consisted of Al, Si and synthesized Fe_2B powders were mixed to prepare (Al-7 wt.% Si)-2 wt.% Fe_2B and (Al-7 wt.% Si)- 4 wt.% Fe_2B powder blends, hereafter they referred to as Al7Si - 2Fe_2B ve Al7Si - 4Fe_2B, respectively. Blended Al7Si - 2Fe_2B powders were mechanically alloyed (MA'd) for 1, 4, 8 h and blended Al7Si - 4Fe_2B powders were MA'd for 4 h in a Spex™ 8000 D Mixer/Mill. Hardened steel vials, hardened steel balls and a ball-to-powder weight ratio of 7/1 were used as milling media. Vials were filled before MA and they were unfilled after MA under Ar atmosphere in a glove box to prevent the oxidation of the materials. Phase and microstructural characterizations of the MA'd powders were conducted using an X-ray diffractometer (XRD) and a scanning electron microscope (SEM). Additionally, particle size measurements of the milled powders were conducted in distilled water. The MA'd powders were cold pressed at 400 MPa and pressureless sintered at 570°C for 2 h under Ar gas flow. Composites sintered from the different powders batches were characterized via XRD and SEM. In addition, density measurements of the sintered samples were performed using Archimedes method. Investigations on the mechanical properties of the composites were carried out in terms of Vickers microhardness and wear volume loss. As-blended and sintered Al7Si-2Fe_2B composite had the lowest hardness value (0.45±0.04 GPa) and highest wear rate (4.476×10^{-3} mm^3/Nm) among the all samples as compatible with its lowest relative density (86 %). The highest hardness (1.34 ± 0.15 GPa) and the lowest wear rate (0.350×10^{-3} mm^3/Nm) were obtained as for the 4 h MA'd and sintered Al7Si - 2Fe_2B composite. A secondary phase as $Al_{13}Fe_4$ emerged in the 4 h MA'd and sintered Al7Si-4Fe_2B composite, and it resulted in inferior wear resistance and hardness (1.13±0.10 GPa) than those of Al7Si - 2Fe_2B composite.

INTRODUCTION

Al and its alloys are candidate structural materials for different applications in many areas such as aviation, military and transportation to exhibit superior physical, chemical, thermal and mechanical properties (low density, high chemical stability, high wear resistance, high strength, high thermal stability etc.) [1–4]. Ceramic particulate reinforcements with high mechanical properties were generally incorporated into the Al and its alloys matrix rather than the fibers or

whiskers due to their isotropic properties during composite production [3]. Aluminium oxide (Al_2O_3), boron carbide (B_4C), silicon carbide (SiC), alumina (Al_2O_3), titanium carbide (TiC) and titanium boride (TiB_2) are commonly used particulate reinforcement materials for Al based matrix materials [3, 5, 6]. Except from the toughness and ductility, many mechanical properties of the Al alloys are improved with reinforcements [3, 4].

Although, there are many studies regarding the boride reinforced Al matrix alloys that produced via MA and sintering, laboratory synthesized Fe_2B particulate reinforcements were used firstly for the Al based matrix in the present study. Fe_2B exhibits good corrosion and wear resistance, so Fe_2B is potential materials for many applications and generally Fe_2B coating were applied [7].

The objective of the this study, Fe_2B powders which were mechanochemically synthesized and purified in laboratory facilities were used as reinforcement materials for the Al-Si matrix composites and determine the effect of MA duration and amount of reinforcement on the physical, mechanical and microstructural propersites of the sintered compacts produced from Al 7 wt. % Si and synthesized Fe_2B powders.

METHODS

As matrix alloy materials, elemental Al (Alfa Aesar™, 99.7 % purity, particle size ≤ 12 μm) and elemental Si (Alfa Aesar™, 99.7 % purity, particle size ≤ 7 μm) powders were used. The particulate reinforcement material in the present work is Fe_2B that powders synthesized via laboratory facilities at previous study [8]. These starting powders were used to prepare Al-7 wt. % Si based nanocomposites reinforced with different weight percentages of Fe_2B (both 2 wt.% and 4 wt. %). Hereafter they are referred to as Al7Si-2Fe_2B and Al7Si-4Fe_2B. Also, process control agent was added to powder mixtures to prevent the agglomeration and cold welding of the powders during milling, so 2 wt.% stearic acid ($C_{18}H_{36}O_2$, 99.5 % purity) were added to each batches. The unmilled powder mixtures were referred as as-blended powders were mixed in a WAB™ T2C Turbula blender for 30 min. Al7Si-2Fe_2B powder mixtures were milled 1 h, 4h, 8h and Al7Si-4Fe_2B powder mixture was milled 4 h by using Spex™ 8000D Mixer/Mill (rotated at 1200 rpm). Hardened steel vials (50 ml capacity) were filled with powder batches and hardened steel balls (ϕ 6 mm) with a ball-to-powder weight ratio of 7/1. Vials were filled before MA and they were unfilled after MA under Ar (Linde™, 99.999% purity) atmosphere in a Plaslabs™ glove box to prevent the oxidation of the materials. Both MA'd and as-blended powders were compacted under uniaxial pressure of 350 MPa in a 10 ton capacity MSE™ MP-0710 one-action hydraulic press. Then, obtained cylindrical green bodies with nearly 12 mm diameter were debinded at 420°C for 2 h under Ar gas flow in a MTI™ tube furnace with a heating and cooling rate of 2°C/min. Binder removed compacts were sintered at 570°C for 2 h in MTI™ tube furnace under Ar atmosphere with heating and cooling rate of 5°C/min.

Microstructural investigations as-blended and MA'd powders and their sintered forms were observed using a JEOL™ JCM-6000Plus NeoScope scanning electron microscope (SEM) that equipped with an energy dispersive spectroscope (EDS). X-ray diffraction (XRD) technique was performed to crystalline phase determination on both powders and sintering compacts using a Bruker™ D8 Advanced Series powder diffractometer. All diffraction patterns were recorded by using Cu Kα (λ=0.154 nm) radiation under 35 kV, 40 mA operating conditions. The diffractometer setting in the 2Θ range from 20° to 90° by changing step size of 0.02 and 5°/min increment. The International Centre for Diffraction Data (ICDD) data files were used to identify the crystalline phases. Additionally, average crystallite sizes and lattice strains of the Al in the powders were predicted by Williamson-Hall method and Lorentzian rule using a Bruker™-AXS TOPAS 4.2 software. Williamson-Hall equation is given below [9];

$$\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl} = \left(\frac{k\lambda}{D}\right) + 4\,\varepsilon\,\sin\theta_{hkl} \qquad (1)$$

β_{hkl} is the full width half maximum (FWHM), D is crystallite size, k is shape factor (≈0.9), and λ is wavelength of the CuK_α radiation and ε is the lattice strain at the Eq (1).

Particle size measurements of the milled powders were performed using a Microtrac™ Nano-Flex particle size analyzer (PSA). Powders were suspended into the distilled water media at optimum zeta potential and pH range that detected by Stabino™ zeta potential analyser.

Densities of the sintered samples were measured by Archimedes method into the ethanol medium and the measurements were repeated three times for each sample. Vickers microhardness tests on sintered composites were conducted under load of 25 g for 10 s via Shimadzu™ microhardness tester. The microhardness result was determined as the mean value of 30 successful indentations with standard deviation. Wear tests of the sintered samples were conducted by a Tribotechnic™ oscillating tribotester with the following parameters: 3 N applied force, 5 mm/s sliding speed and 25,000 mm total sliding distance, 100Cr6 hardfacing steel balls (ϕ 6 mm). Wear tracks were examined by using a Veeco™ Dektak 6 M Stylus profilometer. Also, SEM examinations of the worn surfaces were conducted.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1a-d show the SEM micrographs of Al7Si-2Fe_2B powders that were as-blended (Fig. 1a) and milled for different durations (Fig. 1b-d). The as-blended powders were irregular shaped and they had uneven particle size distributions as can be seen at Fig. 1a. After 1 h MA, initial stage of MA was completed and Al particles were getting flattened due to cold welding (Fig. 1b). Because, welding mechanism is dominant at the initial stage of the MA (1 h milling). Fracturing and rewelding occurred with extending MA time because flattened particles were fractured and rewelded continuously then equiaxed and finer particles were produced [10, 11]. Additionally, Si and Fe_2B reinforcement particles embedded and distributed into the Al matrix via extending MA time. Both distributions of hard and brittle reinforcement particles and work hardening of Al particles due to intensive plastic deformation lead to finer grain formations. Also, Si incorporated into the Al lattice via MA, so ductile Al became more brittle and help to the grain refinement [12] Otherwise, 4 h MA'd and 8 h MA'd powders were agglomerated because of the cold welded ductile particles (Fig 1c-d). The agglomerates were varying in size approximately 5-20 µm. 4wt.% Fe_2B particles were reinforced into Al7Si matrix alloy and MA'd only for 4 h, due to optimum MA duration was determined as 4 h.

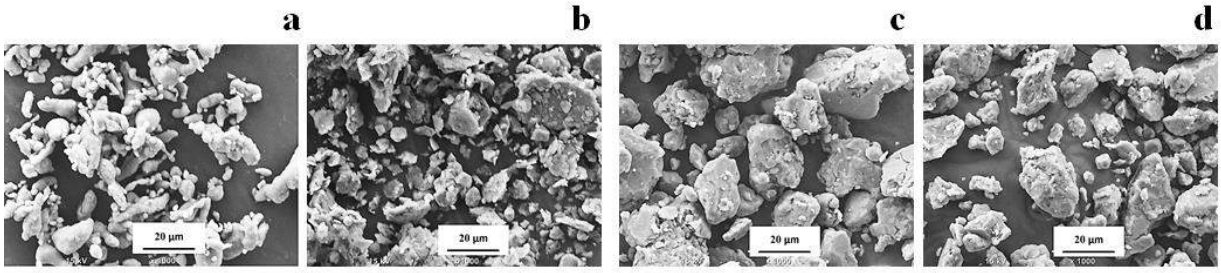


Fig. 1: SEM images of a) as-blended, b) 1 h MA'd, c) 4 h MA'd, d) 8h MA'd Al7Si-2Fe_2B.

Figure 2 shows the XRD patterns of the both MA'd Al7Si-2Fe_2B powders with different durations and 4 h MA'd Al7Si-4Fe_2B powders. As seen at XRD patterns, presence of the Al (ICDD Card No: 04-0787) and Si (ICDD Card No: 27-1402) phases were detected. Although, Al7Si-4Fe_2B powders have higher amount of the Fe_2B particles, there is no peak for the evidence of these phase. Because, the highest peak of the Fe_2B (nearly $2\Theta = 45°$) overlap with the Al peak that represent the diffraction from the (200) plane of Al. Additionally,

contamination of Fe from the milling vials and balls were inhibited during milling or the amount of contamination were lower than the detection limits of the XRD. On the other hand, there is no additional peaks except Al and Si, this exhibit the intermetallic phases were not formed during milling. The broadening and shortening of the XRD peaks (diffraction from (111), (200), (220), (311) and (222) planes of Al crystalline phase) with increasing milling time (as-blended to 8 h) were seen at Fig (2a-d). Increasing MA time leads to increasing internal strain and increasing hard particle distribution into the powder mixtures, so this stress increment change the height and width of XRD peaks. Because, dislocation, interstitial or substitutional atoms lead to internal strains that cause the peak broadening and shortening [10, 13, 14]. The amount of the Fe_2B particulate reinforcement did not change the XRD peaks remarkably, so XRD patterns of 4 h MA'd both Al7Si-2Fe_2B and Al7Si-4Fe_2B were quite similar.

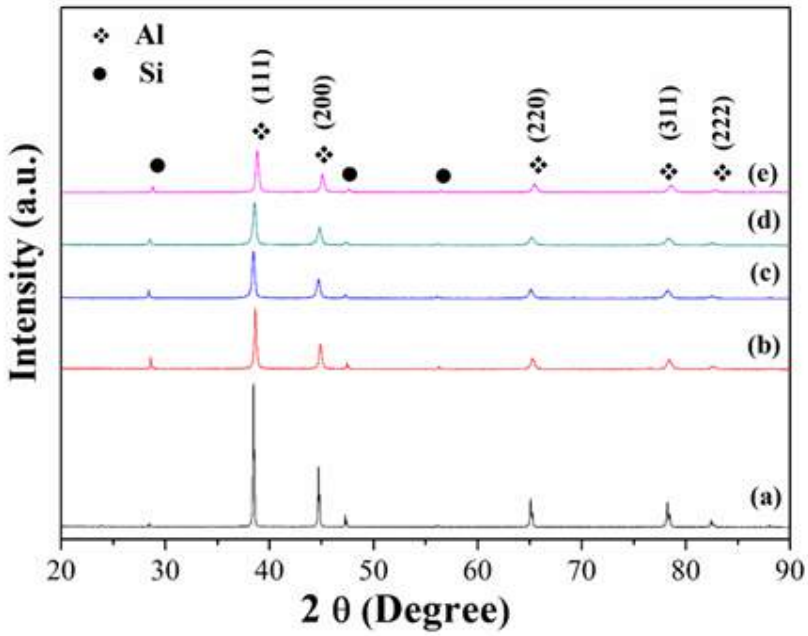


Fig. 2: XRD patterns of a) as-blended, b) 1 h MA'd, c) 4 h MA'd, d) 8h MA'd Al7Si-2Fe_2B and e) 4 h MA'd Al7Si-4Fe_2B powders.

Average crystallite size and lattice deformation change with variable MA duration and compositions. Average crystallite size of the as-blended Al7Si-2Fe_2B powders (223.1 nm) was decreased dramatically via 1 h MA (to 134.6 nm). Besides, when MA time was increased from 1 h to 4 h, average crystallite size reduced nearly 3 times. Crystallite size of the 8 h milled powders were smaller than the 4 h MA'd ones but the reduction was not sharp like the differences between the 1 h MA'd and 4 h MA'd powders. Reducing of average crystallite size and increasing lattice deformations were clearly seen with increasing milling time for Al7Si-2Fe_2B. Crystallite size reduction related with the lattice strain that caused by plastic deformation during MA. Therefore, there is inverse proportion between the crystallite size and lattice deformation values. Besides, calculated lattice strain and crystallite size values have correlations with the peak broadenings at Fig. 2. Broadened and shortened peaks represent the rising deformation and strain. On the other hand, increasing reinforcement amount did not affect either crystallite size or lattice deformation remarkably. Both values were quite similar for 4 h MA'd Al7Si-2Fe_2B and Al7Si-4Fe_2B powders.

Table 1. Crystallite sizes and lattice deformations of the powders.

Sample	MA duration (h)	Average Crystallite Size (nm)	Lattice Strain (%)
Al7Si - 2Fe_2B	0	223.1	0.09
	1	134.6	0.19
	4	48.5	0.45
	8	39.2	0.55
Al7Si - 4Fe_2B	4	49.4	0.45

Fig. 3 shows the particle size distributions of the 4 h milled (Fig. 3a), 8h milled (Fig. 3b) Al7Si-2Fe_2B and 4 h milled Al7Si-4Fe_2B powders (Fig. 3c). Although, average particle size of 4 h MA'd Al7Si-2Fe_2B powders was 283.6 nm, average particle size was reduced to 183.9 nm after 8 h MA. It is clearly seen from the Fig. 3, both 4 h, 8 h milled Al7Si-2Fe_2B powders and 4 h MAd Al7Si-4Fe_2B powders (284.5 nm) have narrow particle size distribution.

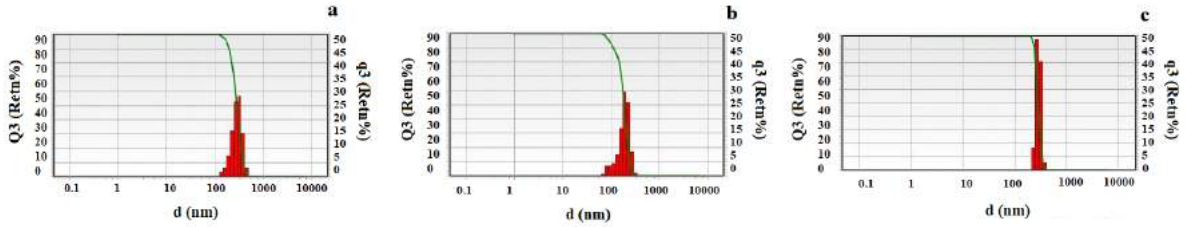


Fig. 3: Particle size distributions of the a) 4 h milled, b) 8h milled Al7Si-2Fe_2B and c) 4 h milled Al7Si-4Fe_2B powders.

Fig. 4 shows the XRD patterns of the sintered composites. The XRD patterns of the as-blended, 1 h, 4 h 8 h MA'd and sintered Al7Si-2Fe_2B composites reveal the presence of the only characteristic peaks of the Al and Si phases (Fig. 4a-d). However, XRD pattern of the 4 wt.% Fe_2B reinforcement included composites shows the presence of the $Al_{13}Fe_4$ phase along with the Al and Si phases. The characteristic XRD phase of this phase was clearly seen at the magnificated XRD pattern at Fig. 4. Gu et. al. mentioned that the needle like shaped $Al_{13}Fe_4$ formation during spark plasma sintering of the Al-Fe alloys and also peaks of the $Al_{13}Fe_4$ crystalline phases were seen at their XRD patterns [15]. Therefore, there is new phase formation during sintering at high temperatures. However, characteristic peak of the $Al_{13}Fe_4$ phase only seen of the 4 h MA'd Al7Si-4 Fe_2B and sintered compacts due to the high amount of reinforcement concentration.

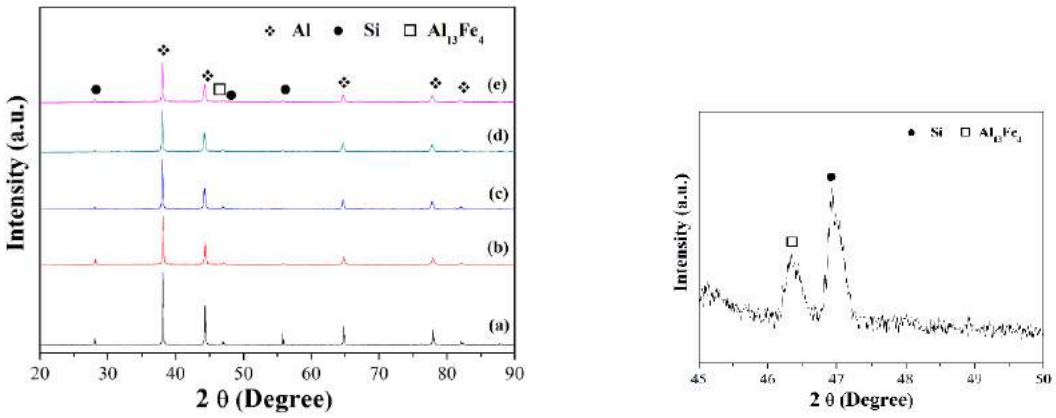


Fig. 4: XRD patterns of composites sintered from a) as-blended, b) 1 h MA'd, c) 4 h MA'd, d) 8h MA'd Al7Si-2Fe_2B and e) 4 h MA'd Al7Si-4Fe_2B powders.

Fig. 5 illustrates the optical microscope images of the sintered composites. The morphological differences between the as-blended and milled samples were clearly seen from the microstructures. Presence of the porosities and individually seen starting materials were observed from Fig. 5a. However, microstructures of milled and sintered samples consist of the homogeneosly distributed phases. As seen at the microstructure of the 1 h MA'd and sintered composite has larger light colored Al-rich regions than the other composites that sintered from the 4 and 8 h milled powders (Fig. 5c-d) because of the flaky shaped 1 h MA'd powders.

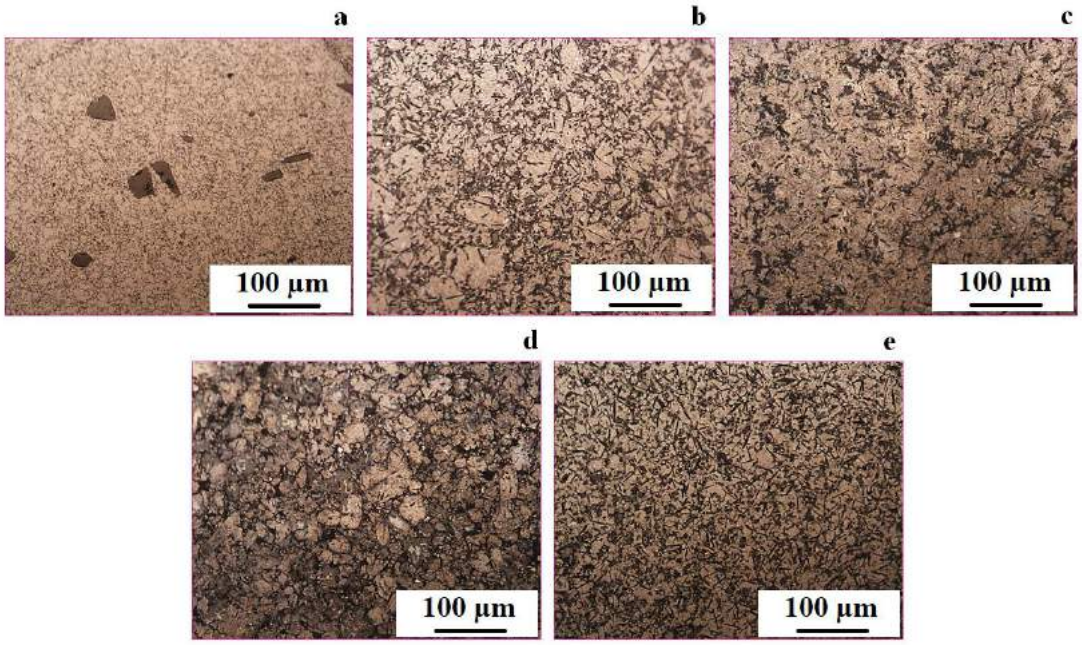


Fig. 5: Optical microscope images of composites sintered from a) as-blended, b) 1 h MA'd, c) 4 h MA'd, d) 8 h MA'd Al7Si-2Fe_2B and e) 4 h MA'd Al7Si-4Fe_2B.

Representative SEM image with EDS result of the 4 h MA'd and sintered Al7Si-4Fe_2B composite was given at Fig. 6. Needle shaped phase formations represent the Fe rich phases at the microstructure. These Fe rich phase regions formed because of the high amount of reinforcement.

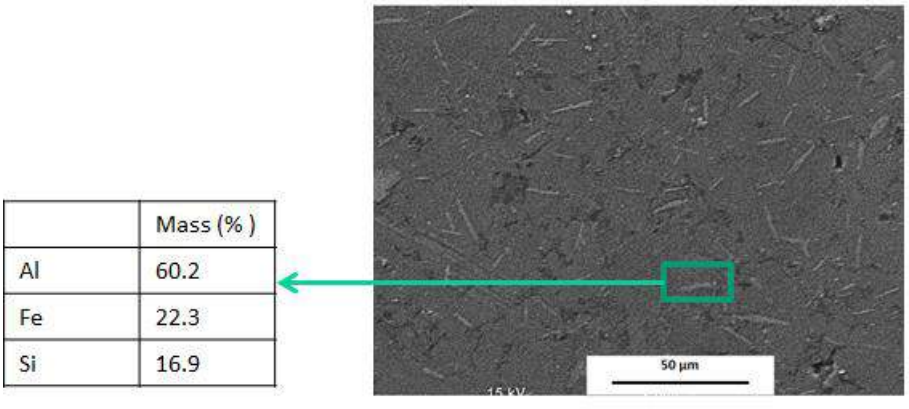


Fig. 6: Representative SEM image of the 4 h MA'd and sintered Al7Si-4Fe_2B compositenwith EDS result.

Archimedes densities and relative densities of the sintered composites were given at Table 2. Al7Si-2Fe_2B composite sintered from the as-blended powders has the lowest relative density, due to porous structure as seen at optical microscope images of this sample at Fig.5 porosities

were existed due to the poor compaction of the irregular shaped initial powders. 8h MA'd and sintered Al7Si-2Fe_2B composite has the highest relative density. Also, there is no remarkable difference between the relative densities of the composites sintered from the 4 h MA'd Al7Si-2Fe_2B (91.94 %) and Al7Si-4Fe_2B (92.24%) powders.

Table 2. Density, hardness and wear rate measurements of the sintered compacts.

Sample	MA duration (h)	Theoretical density (g/cm^3)	Archimedes density (g/cm^3)	Archimedes relative density (%)	Hardness (GPa)	Wear Rate (mm^3/Nm)
Al7Si-2Fe_2B	0	2.70	2.33	86.04	0.45±0.04	4.476×10^{-3}
	1		2.43	90.01	1.07±0.11	2.419×10^{-3}
	4		2.48	91.94	1.34±0.15	0.350×10^{-3}
	8		2.55	94.54	1.13±0.16	2.236×10^{-3}
Al7Si-4Fe_2B	4	2.74	2.53	92.24	1.13±0.10	1.782×10^{-3}

The composite sintered from the as-blended powders has lowest hardness value (0.45±0.04 GPa) among the all sintered samples like its lowest relative density (86.04 %). The highest hardness was 1.34±0.15 GPa that observed from composite sintered from the 4 h MA'd Al7Si-2Fe_2B powders. A secondary phase as $Al_{13}Fe_4$ emerged in the 4 h MA'd and sintered Al7Si-4Fe_2B composite, and it resulted in inferior density and hardness values (1.13±0.10 GPa) than those of Al7Si-2Fe_2B composite. It is expected that wear rate values decrease and microhardness values increase with MA. The lowest wear rate was found 4 h MA'd Al7Si-2Fe_2B composite. As shown in Table 2, wear rate decreased nearly 10 times resulting from MA (from 4.476×10^{-3} mm^3/Nm to 0.350×10^{-3} mm^3/Nm). 1 h MA'd and 8 h MA'd samples had approximately similar wear rates.

SEM images with low and high magnifications of the wear tracks were given at Fig. 7a-d. It clearly seen from the Fig. 7, the wear track surfaces of the composites become remarkably narrower with MA which confirms the decreasing wear rate (Table 3). As-blended and sintered Al7Si-2Fe_2B composite has the largest wear track (Fig. 7a). Wear track surfaces of the 4 h MA'd and sintered Al7Si-2Fe_2B composite (Fig. 7b) confirm the smallest wear rate with the narrowest wear track.

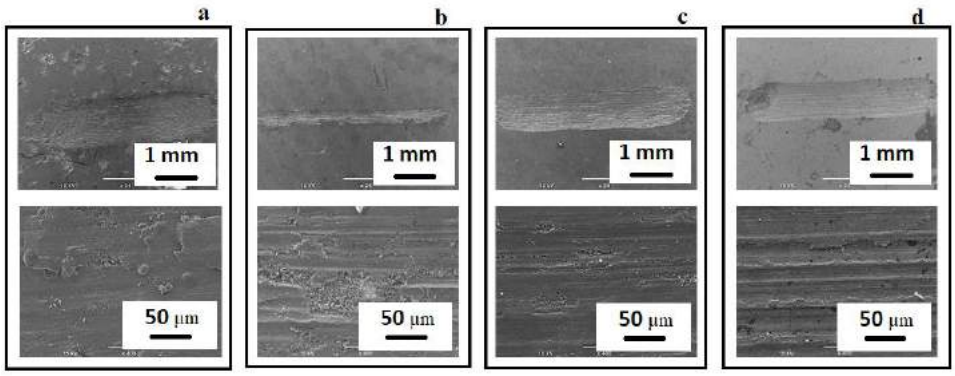


Fig. 7: Wear track SEM images of the a) as-blended, b) 4 h MA'd, c) 8 h MA'd Al7Si-2Fe_2B and d) 4 h MA'd Al7Si-4Fe_2B composites.

CONCLUSIONS

Based on the characterization investigation results in this study, the following conclusions can be drawn;

- Mictostructural investigations showed that the distribution of Fe_2B and Si phases throughout the Al matrix became more homogeneous via mechanical alloying. Needle shaped Fe rich phases were formed after the sintering.
- Only Al and Si phases were present in the XRD patterns of as-blended and MA'd powders. From the diffraction patterns there is no reactions between Al, Si and reinforcement particles. However, after sintering $Al_{13}Fe_4$ phase was seen at only XRD patern of the 4 h MA'd and sintered Al7Si-4Fe_2B sample due to the high reinforcement concentration. Additionally, crystallite sizes reduced and lattice deformations incereased by increasing MA duration.
- Among all the different sintered samples, the 4 h MA'd and sintered Al7Si-2Fe_2B composite had the highest average microhardness (1.34±0.15 GPa) and the lowest wear rate value (0.350 x 10^{-3} mm^3/Nm). Mechanically alloyed for 4 h Al7Si-4Fe_2B composite does not have superior mechanical properties because of the secondary phase formations.

REFERENCES

1. Kang W.K., Yilmaz F., Kim H.S., et al.,Fabrication of Al-20 wt%Si powder using scrap Si by ultra high-energy milling process. J Alloys Compd 536:S45–S49, 2012.
2. Milligan J., Vintila R., Brochu M., Nanocrystalline eutectic Al-Si alloy produced by cryomilling. Mater Sci Eng A., 2009.
3. Abu-Warda N., Utrilla M. V., Escalera M.D., et al., The effect of TiB_2content on the properties of AA6005/TiB2nanocomposites fabricated by mechanical alloying method. Powder Technol 328:235–244, 2018.
4. Wang K., Jiang H.Y, Wang Y.X., et al., Microstructure and mechanical properties of hypoeutectic Al-Si composite reinforced with TiCN nanoparticles. Mater Des 95:545–554, 2016.
5. Tekoğlu E., Ağaoğulları D., Mertdinç S., et al., Microstructural characterizations and mechanical properties of NbB_2 and VB particulate-reinforced eutectic Al-12.6 wt% Si composites via powder metallurgy method. Adv Powder Technol., 2018.
6. Balci Ö., Ağaoğullari D., Gökçe H., et al., Influence of TiB_2 particle size on the microstructure and properties of Al matrix composites prepared via mechanical alloying and pressureless sintering. J Alloys Compd 586:s78–s84, 2014.
7. Huang Z., Ma S., Xing J., Wang B., Bulk Fe_2B crystal fabricated by mechanical ball milling and plasma activated sintering. J Alloys Compd 582:196–200, 2014.
8. Mertdinç S., Ağaoğulları D., Öveçoğlu M.L. Mechanochemically synthesized Fe_2B nanoparticles embedded in SiO_2nanospheres. Ceram Int 44:14834–14843, 2018.
9. Williamson G., Hall W., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta Metall 1:22–31, 1953.
10. Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling. Prog Mater Sci 46:1–184, 2001.

11. Tazari H., Siadati M.H., Synthesis and mechanical properties of aluminum alloy 5083/SiCnpnanocomposites. J Alloys Compd 729:960–969, 2017.

12. Yang B., Wang F., Zhang J.S., Microstructural characterization of in situ TiC/Al and TiC/Al-20Si-5Fe-3Cu-1Mg composites prepared by spray deposition. Acta Mater 51:4977–4989, 2003.

13. Balzar D., X-Ray Diffraction Line Broadening. Modeling and Applications to High-Tc Superconductor. J Res Natl Inst Stand Technol 98:321–353, 1998.

14. Coşkun S., Öveçoğlu M.L., Effects of Y_2O_3 additions on mechanically alloyed and sintered W-4 wt.% SiC composites. Int J Refract Met Hard Mater 29:651–655, 2011.

15. Gu J., Gu S., Xue L., et al., Microstructure and mechanical properties of in-situ Al13Fe4/Al composites prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. Mater Sci Eng A 558:684–691, 2012.

Effect of Boron on Microstructure and Hardness Properties of High Entropy Alloys

İrem Burcu Algan[1], Muhammet Nasuh Arık[2], Şükrü Talaş[3], Adem Kurt[4], Fatih Akkurt [5]

[1] Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Technology, Gazi University (irembalgan@gazi.edu.tr)

[2] BOREN (mnarik@boren.gov.tr)

[3] Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Technology, Afyon Kocatepe University (stalas@aku.edu.tr)

[4] Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Technology, Gazi University (ademkurt@gazi.edu.tr)

[5] BOREN (fatih@boren.gov.tr)

ABSTRACT

High entropy alloys (HEAs) are new class of metallic alloys having equiatomic or near equiatomic compositions. Unlike the traditional metallic alloys, HEAs contain several principal elements thus, exhibit significant microstructure and mechanical properties. Microstructure and hardness properties of equiatomic FeNiCoCrCu high entropy alloys with different boron content (x= 0-2 at. %) were studied in the present work. HEAs were prepared from elemental powders w of 99.95% purity by arc melting technique. After arc melting, the microstructure of HEAs were investigated using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Vickers micro hardness.

INTRODUCTION

In recent years, high-entropy alloys (HEAs) have been broadly studied because of their potential at replacing current commercial alloys [1]. Unlike the traditional alloys, HEAs have at least five principal elements with concentrations 5 to 35 at. %. As a result of their higher configuration entropy, HEAs may form single phase FCC, BCC, HCP or mixed phases in the microstructure [2, 3]. Their original microstructures associated with remarkable properties such as thermal stability, high strength and hardness, excellent corrosion resistance, fracture, and wear resistance [1, 2, 4, 5].

In last decade, Al-Cr-Co-Fe-Ni, Co-Cr-Fe-Mn-Ni and Al-Cr-Co-Cu-Fe-Ni HEAs widely studied since 2004 because transition metals like Fe, Ni, Co, and Cu have good thermomechanical properties, relatively low costs, similar atomic size and electronegativity. All these properties of the transition elements ease solid-solution formation in microstructure [6].

HEAs can be strengthened by adding other alloying elements as in traditional alloys [7]. Zhang et al. added a rare-earth element, Gd, in CoCrCuFeNi and found that with increasing rate of Gd in this HEA the fracture strength was increased [8]. In another study, Wong et al. added Mn in $Al_{0,3}$CoCrFeNi to increase yield and tensile strength [9].

Interstitial elements such as carbon and boron are used for phase transformation and solid solution strengthening in traditional alloys [10]. During solidification by virtue of B which has smaller atomic radius, the phase transition in microstructure is controlled by diffusion and it occurs more easily [11].

Based on the approach presented in [8-11], the purpose of this study is to investigate the influence of boron on the microstructure and hardness properties of high entropy FeNiCoCrCu alloy.

METHODS

FeNiCoCrCu and boron doped (0-2 at. %) HEAs ingots are prepared by high purity raw elements (at least 99.99 wt. %) with vacuum arc melting under argon atmosphere. Each alloy is melted three times in order to provide chemical homogeneity in microstructure.

Specimens cut from ingots etched for optical microstructure characterization. X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to analyze the microstructures and chemical compositions of the samples. Micro hardness tests were performed with the load of 0.49 kN (HV 0.5).

RESULTS AND DISCUSSION

As HEAs produced by arc melting or induction melting which are solid state production techniques, the microstructure is dendritic [4]. Microstructures of FeNiCoCrCuBx HEAs, given in Figure 1, were attained by optical microscopy. Dendritic and inter dendritic regions can be seen through 0-2 at. % B. When the B content is at 1 at. %, (HEA-1 figure 1c-d), the dendrite size is decreased and a thinner structure was observed in the microstructure.

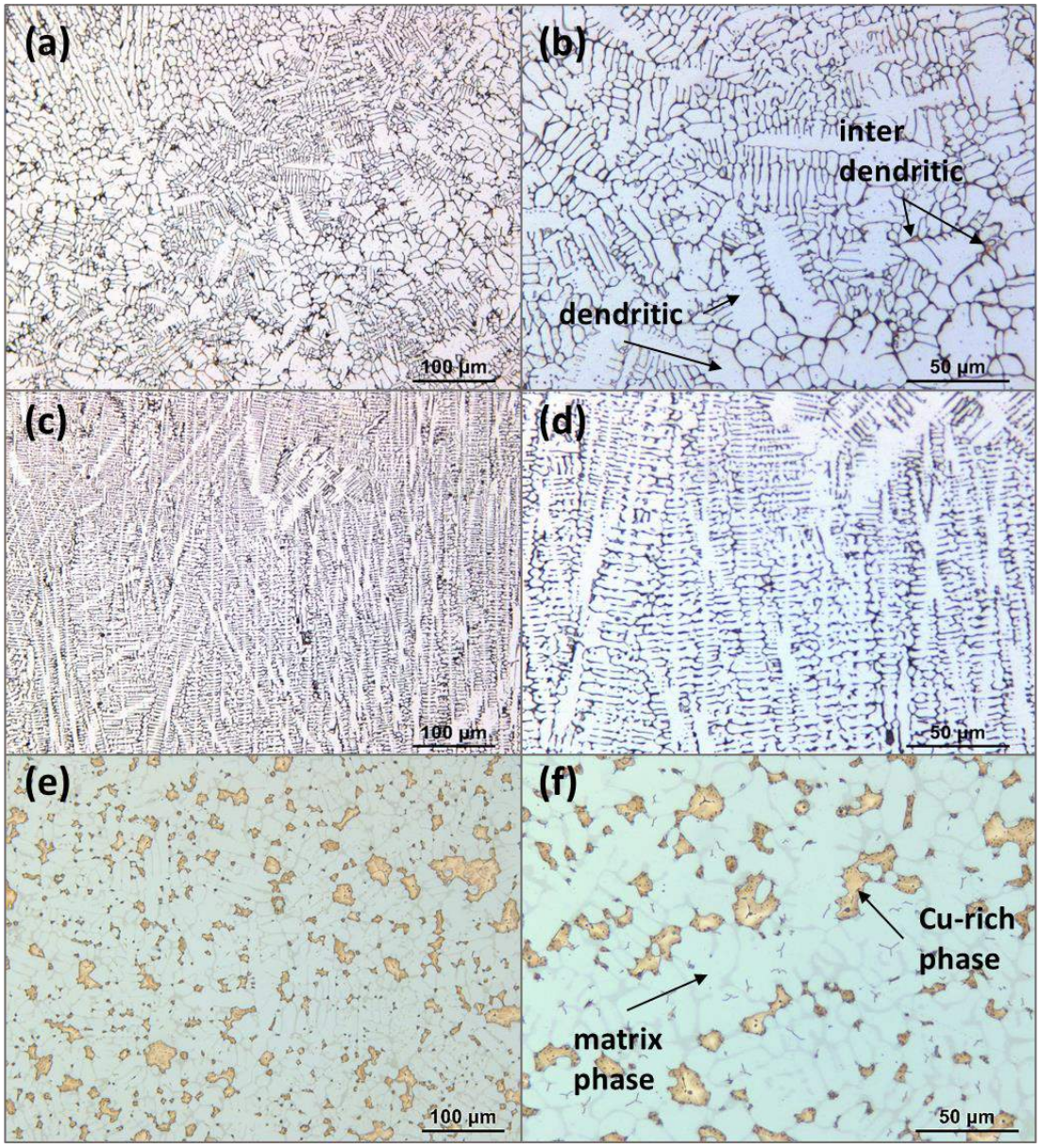


Fig. 4: The optical micrographs of 200 X and 500 X; (a) and (b) are HEA-0, (b) and (c) are HEA-1, and (e) and (f) are HEA-2

The SEM images and the results of EDS analysis are given in Figure 2 and Table 1. The results show that, Fe, Ni, Cr, and Co elements relatively equivalent distributed in dendrite regions of alloy whereas the compositions of inter-dendrite regions are Cu-rich. The reason of this dissimilarity between dendrite and inter-dendrite regions has been reported in [12] that Cu element has large positive mixing enthalpy and thus impulsive interactions occurred between Cu and other alloying elements. These impulsive interactions give rise to two-step solidification. Firstly, (Fe-Ni-Co-Cr)-rich phase nucleated from liquid phase and then Cu-rich phase occurred in inter-dendritic region with peritectic reaction (liquid + solid 1→ solid 2). On the other hand, when B content increase to 2 at. %, the size of Cu-rich inter-dendritic phase in microstructure of HEA-2 increased. Average size of Cu-rich phases is approximately 25 μm for HEA-2.

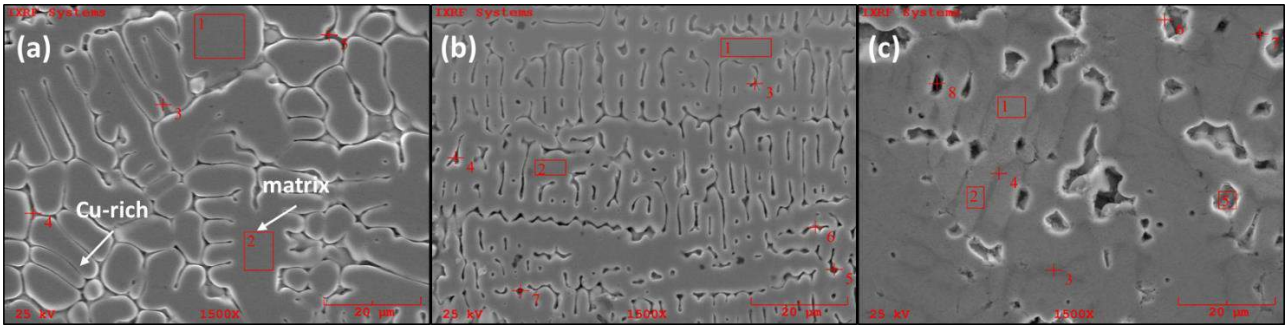


Fig. 2: SEM images of (a) HEA-0, (b) HEA-1 and (c) HEA-2

Table 6. Chemical compositions of $FeNiCoCrCuB_x$ HEAs

Element %	HEA-0 Points		HEA-1 Points		HEA-2 Points		
	1-2 dendrite	3-4-5 inter dendrite	1-2 dendrite	3-4-5-6 inter dendrite	1-2 dendrite	3-4 inter dendrite	5-6-7-8 Cu- rich
Fe	21-23	15-19	20-21	15-22	20-22	18-20	19-21
Ni	20-22	21-24	19-21	14-21	21-23	22-24	18-24
Co	24-26	14-20	22-24	13-23	21-23	21-27	22-24
Cr	20-22	16-22	20-23	16-24	20-22	23-25	23-31
Cu	9-12	15-34	12-14	13-45	10-12	7-12	9-12

Boron content and distribution in microstructure cannot be detected by EDS analysis due to small atomic weight of boron. For this reason, our future work will involve wavelength dispersive spectrometry (WDS) analysis.

XRD results of HEAs are shown in Fig. 3. It can be clearly seen that the crystal structures have two type of FCC phase: one is Cu-rich and the other is (Fe-Ni-Co-Cr)-rich FCC phase which is identified by the peaks. Previous studies in literature indicate that while Cu, Ni, and Co elements are FCC structure and stabilize FCC; Fe and Co are BCC and stabilize BCC structure in HEAs [13]. In contrast to literature, no BCC phase were seen in XRD patterns in this study.

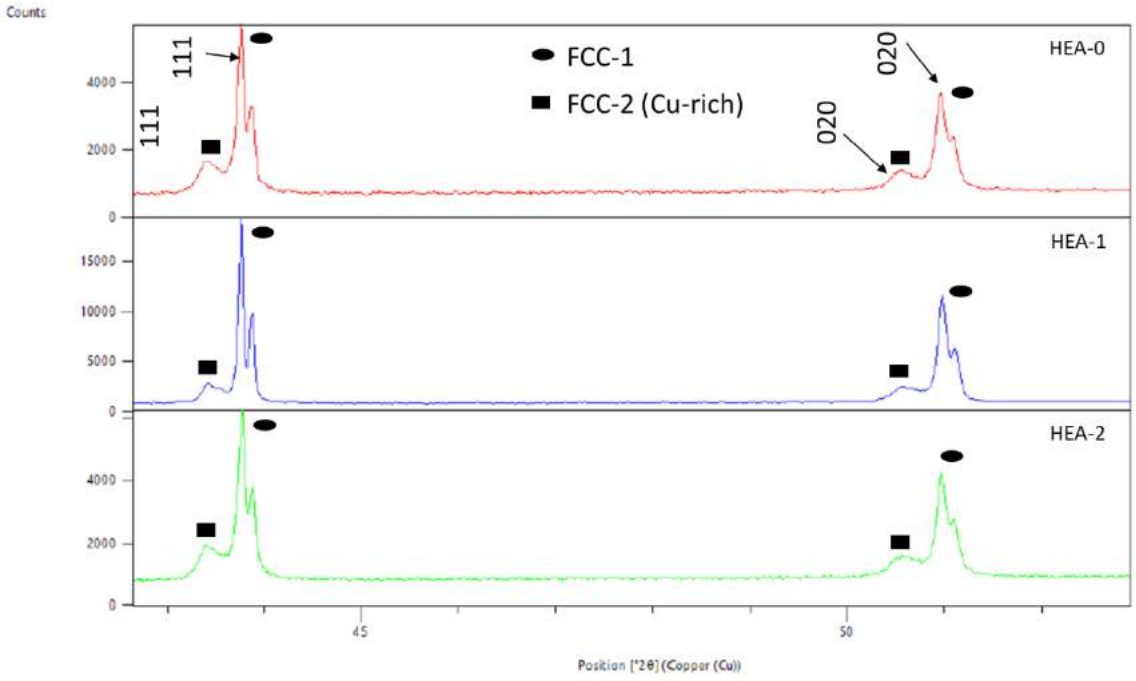


Fig. 3: XRD patterns of $FeNiCoCrCuB_x$ HEAs

The micro hardness results are given in Fig. 4. The results show that, with the increasing B content in HEA, the hardness values was increased. It can be seen that the maximum hardness values are 182 HV, 192 HV and 257 HV for HEAs 0-2, respectively. The hardness values increased as a result of solid solution strengthening of B which is interstitial atom and dispersed in microstructure [10, 14, 15].

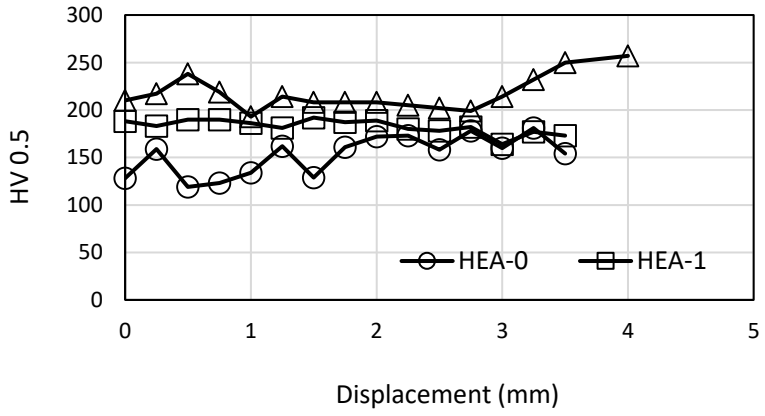


Fig. 4: Micro hardness values of $FeNiCoCrCuB_x$ HEAs

CONCLUSIONS

The aim of this study is to investigate the effects of boron on the microstructure and hardness properties of $FeNiCoCrCuB_x$ (x=0-2) HEAs. The following conclusions could be drawn:

- Cu-rich inter-dendritic phase and (Fe-Ni-Co-Cr) - rich dendritic phase occurred in microstructure as a result of liquid phase separation.
- The size of Cu-rich phase increased with the increasing B content.
- Due to small radius, B content of HEAs cannot be detected by EDS and thus WDS analysis will be performed in future work.
- XRD results show that Cu-rich and (Fe-Ni-Co-Cr)-rich FCC phases occurred in microstructure because of FCC stabilizer elements like Cu, Ni and Co.
- Because of solid solution strengthening of boron, micro hardness values of HEAs increased with the increasing of B content.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like thank to National Boron Research Institute for supporting of this research (Project No: 2018-30-06-30-001).

REFERENCES

[1] Y. Yin, J. Zhang, Q. Tan, W. Zhuang, N. Mo, M. Bermingham and M. Zhang, "Novel cost-effective Fe-based high entropy alloys with balanced strength and ductility," *Materials and Design,* vol. 162, pp. 24-33, 2019.

[2] Y. Sun, P. Chen, L. Liu, M. Yan, X. Wu, C. Yu and Z. Liu, "Local mechanical properties of AlxCoCrCuFeNi high entropy alloy characterized using nanoindentation," *Intermetallics,* vol. 93, pp. 85-88, 2018.

[3] M. Detrois, S. Antonov and S. Tin, "Phase stability and thermodynamic database validation in a set of non nonequiatomic," *Intermetallics,* vol. 104, pp. 103-112, 2019.

[4] W. Zhang, P. K. Liaw and Y. Zhang, "Science and technology in high-entropy alloys," *Science China Materials,* vol. 61, no. 1, pp. 2-22, 2018.

[5] N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, R. S. Chernichenko, M. A. Tikhonovsky and S. V. Zherebtsov, "Effect of Al on structure and mechanical properties of Fe-Mn-Cr-Ni-Al non-equiatomic high entropy alloys with high Fe content," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 770, pp. 194-203, 2019.

[6] J. Dabrowa, G. Cieslak, M. Stygar, K. Mroczka, K. Berent, T. Kulik and M. Danielevski, "Dabrowa, J. ve diğerleri, 2017. Influence of Cu content on high temperature oxidation behavior of AlCoCrCuxFeNi high entropy alloys (x ¼ 0; 0.5; 1.)," *Intermetallics,* vol. 84, pp. 52-61, 2017.

[7] G. Qin, S. Wang, R. Chen, X. Gong, L. Wang, Y. Su, J. Guo and H. Fu, "Microstructures and mechanical properties of Nb-alloyed CoCrCuFeNihigh-entropy alloys," *Journal of MAterials Science&Technology,* vol. 34, no. 2, pp. 365-369, 2018.

[8] L. J. Zhang, P. F. Yu, M. D. Zhang, D. J. Liu, Z. Zhou, M. Z. Ma, P. K. Liaw, G. Li and R. P. Liu, "Microstructure and mechanical behaviors of GdxCoCrCuFeNi high-entropy alloys," *Materials Science & Engineering A,* vol. 707, pp. 708-716, 2017.

[9] S. K. Wong, T. T. Shun, C. H. Chang and C. F. Lee, "Microstructures and properties of Al0.3CoCrFeNiMnx high-entropy," *Materials Chemistry and Physics,* vol. 210, pp. 145-151, 2018.

[10] H. Zhang, Y. He and Y. Pan, "Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified FeCoNiCrCuTiMoAlSiB0.5 high-entropy alloy by martensite strengthening," *Scripta Materialia,* vol. 69, pp. 342-345, 2013.

[11] Q. Chen, Y. Lu, Y. Dong, T. Wang and T. Li, "Effect of minor B addition on microstructure and properties of AlCoCrFeNi multi-compenent alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China,* vol. 25, pp. 2958-2964, 2015.

[12] X. Xian, L. Lin, Z. Zhong, C. Zhang, C. Chen, K. Song, J. Cheng and Y. Wu, "Precipitation and its strengthening of Cu-rich phase in CrMnFeCoNiCux high-entropy alloys," *Materials Science and Engineering: A,* vol. 713, pp. 134-140, 2018.

[13] B. S. Murty, J. W. Yeh and S. Ranganathan, High Entropy Alloys, Elsevier Inc., 2014.

[14] Y. He, J. Zhang, H. Zhang and G. Song, "Effects of Different Levels of Boron on Microstructure and Hardness of CoCrFeNiAlxCu0.7Si0.1By High-Entropy Alloy Coatings by Laser Cladding," *Coatings 2017,* vol. 7, no. 1, pp. 1-7, 2017.

[15] L. Xiaotao, L. Wenbin, M. Lijuan, L. Jinling, L. Jing and C. Jianzhong, "Effect of Boron on The Microstructure, Phase Assemblage and Wear Properties of Al0.5CoCrCuFeNi High Entropy Alloys," *Rare Metal Materials and Engineering,* vol. 45, no. 9, pp. 2201-2207, 2016.

Development of Lithium Tetraborate ($Li_2B_4O_7$:Ag,Eu) Compound Doped with Silver (Ag) and Europium (Eu) as a Luminescence Dosimeter Using TL-OSL Technique

Adnan Ozdemir[1], Volkan Altunal[1], Veysi Guckan[1], Zehra Yegingil[1]

[1]Cukurova University, Art-Sciences Faculty, Physics Department 01330 Saricam Adana TURKEY

[1] adnanozdemir1986@gmail.com, valtunal@cu.edu.tr, vguckan@student.cu.edu.tr, zehra@cu.edu.tr

Abstract

In this study, $Li_2B_4O_7$:Ag,Eu (LTB:Ag,Eu) phosphor was synthesized using Solution Combustion Synthesis (SCS) method. Thermoluminescence (TL) glow curve, Continuous Wave Optically Stimulated Luminescence (CW-OSL) signal and Linearly Modulated Optically Stimulated Luminescence (LM-OSL) signal were recorded. Its dosimetric characteristics, such as preheating temperature, dose response curves and reusability deviation were investigated using TL and OSL techniques after beta dose exposures. A Hoya U 340 filter was used for all of the measurements. The TL glow curve of the phosphor consists of two separated TL peaks located at 80 and 210 ^oC with a heating rate 2 $^oC/s$. These peaks founded to be sensitive to blue and infrared lights. Reproducibility of the phosphor was studied up to 20 experimental cycles.

Introduction

Perhaps the most important use of radiation is in medicine. Since the utilization of radiation has been accelerated in medicine, the importance of both patient and personal dosimetry has been grown in the assessment of the dose occurring within the living organism and outside the living organism. Much of the recent concern on dosimetry has been focused on over the precise dose assessments directly on patients during diagnostic or therapeutic procedures especially using TL and OSL luminescence dosimeters. There has been a long history of successfully using lithium tetra borate (LTB) phosphor as a host/dopant/co-dopant combination with various lanthanides for ionizing radiation dose assessment studies (e.g. Schulman et al., 1967). Many papers have been published describing the advantages of its effective atomic number Z_{eff} = 7.3 which is very close to that of the biological tissue (Z_{eff} = 7.4) (Furetta et al., 2001). LTB crystal with a large band gap (E ~9 eV) provides a wide transparent energy window range in the implementation of lanthanide doping (Podgorska et al., 2005). LTB was primarily studied for its TL properties. There is a considerable number of reports regarding its TL properties with different dopants and co-dopants exposed to ionizing radiation (Takenaga et al, 1980; Prokic et al., 2001; Can et al., 2006; Kortov, 2007; Ignatovych et al., 2007; Kelemen et al., 2008; Huy et al., 2008; Tiwari et al., 2010; Patra et al., 2013; Ignatovych et al., 2012; Buchanan et al., 2014; Ozdemir et al., 2016; Romet et al., 2016; Kurali et al., 2017; Celik et al., 2017).

The OSL technique offers advantages over the TL technique. In OSL phenomenon during the readout process the electrons or holes are released from traps by light and recombine with their opposite charge carriers producing luminescence photons. The total luminescence detected is related to the initial absorbed dose. OSL was first offered for personal radiation dosimetry in the 50's (Antonov-Romanovsky et al., 1956). Huntley et al. (1985) first proposed OSL technique to estimate the environmental dose in natural minerals during luminescence dating studies. Recently, researchers carried out the research on the implementation of light emission

from LTB using OSL. OSL characteristics and optical analysis of this material have been studied by different groups but it needs further detailed studies to understand the luminescence production mechanisms better (Danilkin et al., 2010; Rawat et al., 2012; Aydin et al., 2013; Kulkarni et al., 2015; Kearfott et al., 2015; Kananen et al., 2016). Up to now, studies on Ag^+ and Cu^+ doped LTB using OSL have made up the majority of scientific publications found in the literature (Ignatovych et al., 2007; Rawat et al., 2012; Patra et al., 2012; Kananen et al., 2016). One of the first implementations of these phosphors mainly Ag+ doped LTB was rather inspirable. If we compare with LTB:Cu , LTB:Ag was less studied and less sensitive (Thompson and Ziener, 1973). This may be because the TL emission wavelength of Ag in LTB is 270 nm and far from the response region of most of the PMTs (300-650 nm) used in conventional dosimeter readers. Ignatovich et al., studied Ag^+ doped LTB single crystal besides that of Mn^{2+} with different dopant concentrations (2007).

In the present study, $Li_2B_4O_7$:Ag(1%),Eu (0.5%) (LTB:Ag,Eu) was synthesized using SCS. Its dosimetric characteristics were investigated using TL and OSL techniques. We recorded the TL glow curve. We investigated the CW-OSL and LW-OSL signals from this material. Experiments to identify sensitivity, dose response and decay curve characteristics under blue light and IR stimulations of TL glow curve and OSL signal were performed.

Material and Methods

$Li_2B_4O_7$:Ag(1%),Eu(0.5%) (LTB:Ag,Eu) phosphor was synthesized using SCS method. The method was previously explained in another publication (Ozdemir et al., 2018). In this process lithium nitrate (Sigma-Aldrich, $LiNO_3$ BioUltra, ≥ 99.0 %) was used as oxidizer and urea (Sigma-Aldrich, CH_4N_2O, powder, bioReagent) was exploited as fuel due to its high exothermicity. Boric acid (Sigma-Aldrich, H_3BO_3, 99.999 % trace metals basis) was used as the source of boron. The oxidizers are the oxygen and cation sources for the reaction and the product, respectively. The fuel also serves as the carbon and hydrogen source generating carbon dioxide and water and enables increased mixture homogeneity as complexes tend to form with the metal ions in solution. The precursors lithium nitrate and boric acid were mixed in stoichiometric ratio and dissolved in double distilled water with stirring continuously for 2 h at 300 °C. Then the temperature of the hot plate was increased to 500 °C. The resultant solution was allowed to powder form by keeping the solution for 30 min at 500 °C. Doped LTB samples were prepared by adding silver nitrate (Sigma-Aldrich, $AgNO_3$, 99.9999 % trace matals basis) and europium nitrate pentahydrate (Sigma-Aldrich, $Eu(NO_3)_3 \times 5H_2O$, 99.9 % trace metals basis) to the master solution. The amorphous powder sample was obtained by sintering at retention temperature of 765 °C for 2 h for the crystalline form of the samples in an ash furnace (Nabertherm Model P330) in air and afterwards left in the furnace for cooling down to room temperature. Finally, it was grounded.

The structures of silver and europium doped LTB microcrystallites were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods. XRD measurements were performed using a PANalytical EMPYREAN XRD with a copper (Cu) and cobalt (Co) X-ray tube operated at 45 kV and 40 mA and using Cu Kα radiation of wavelength $\lambda = 0.1541$ nm. The diffractograms were obtained using 0.0130° (2θ) step sizes and 0.9 s scanning step from $10<2\theta<90°$. The surface morphology of sintered phosphors was examined using a FEI Quanta 650 field-emission SEM with 20 kV accelerating voltage. Areas ranging approximately from 1 cm to 5 μm in width was imaged in the scanning mode using the magnifications of 10,00X, spatial resolution of 50 to 100 nm.

TL and OSL measurements were carried out using a combined TL/OSL reader, model Riso TL/OSL-DA-20. Sample irradiation was obtained using a Sr^{90}/Y^{90} beta irradiator (40mCi@2007) in calibrated geometry and delivering a dose rate of 6.689 Gy/min. The irradiator emits beta particles with a maximum energy of 2.27 MeV. OSL measurements were carried out using the blue light stimulation source in continuous wave mode (CW-OSL). The TL/OSL reader is equipped with 28 blue LEDs emitting at 470 nm (FWHM = 20 nm). The total power from these 28 LEDs is ~ 50 mW/cm^2 at the sample position. A green long-pass filter (GG-420) is incorporated in front of each blue LED cluster to minimize the directly scattered blue light from reaching the detector system. The photomultiplier tube (PMT) used in the reader is a bialkali EMI 9235 QA with maximum detection efficiency between 300-400 nm and is detecting the emission between 160 and 630 nm. In this work, to prevent scattered stimulation light from reaching the PMT, Hoya U-340 (7.5 mm thickness, transmission between 290–390 nm, Hoya Corp. Tokyo, Japan with maximum transmission at ~340 nm) was placed in front of the PMT. Thermal stimulation is achieved using a heating element inserted close to PMT and the heating strip is cooled down by a nitrogen flow. The samples were heated up to 450 °C at linear heating rate of 2 °C/s. The counting time for each data point was 200 ms and the overall stimulation time for each OSL curve was 100 s. The initial intensity of OSL signal (dosimetric signal) was defined by integrating under the OSL curve over 100 s. Samples of 10 mg powder were used within the grain size fractions of 90 – 140 μm. Unless otherwise stated, the phosphor was irradiated with 1 Gy beta dose for TL and OSL measurements.

RESULTS AND DISCUSSION

Crystalline structure and morphological analysis

The samples sintered at 770 °C for 2 h were analyzed using XRD to confirm the crystalline phase. It revealed a well crystalline structure in consistence with X-ray data. The 2θ values are in good agreement with the standard ICDD card of LTB with number PDF 98-013-0018 (see Fig. 1). This is direct experimental evidence of the fact that the crystal can be assigned to the structural nature of the $Li_2B_4O_7$ phase and an indication that the Ag^{+3} and Eu^{+3} ions were satisfactorily substituted in the lattice without significant changes in the tetragonal phase.

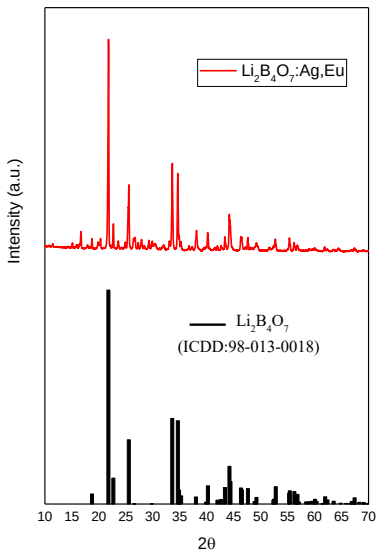


Figure 1. XRD patterns of LTB doped with Ag and Eu compared with the standard pattern of the International Center for Diffraction Data (ICDD) PDF 98-013-0018 ($Li_2B_4O_7$). No impurity phases were observed.

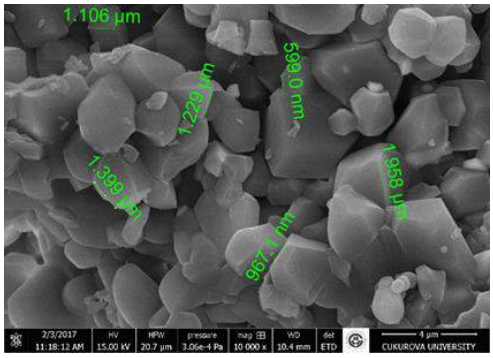


Figure 2. SEM of LTB:Ag,Eu samples annealed at 770 ºC for 2 hours.

The analysis of selected point locations at the surface (or near the surface) of the sample was performed using electrons via a SEM to examine the morphology and homogeneity of the samples. Fig. 2 shows SEM pictures of LTB:Ag,Eu synthesized using SCS and sintered at 770 °C for 2 h. The LTB crystallized in tetragonal structure and are highly homogeneous as is observed in Fig. 2. As is seen in Fig. 2 the sintering temperature and time were adequate for crystallization. LTB:Ag,Eu micro-particles have the size distribution in the range between ~ 0.5 - 2 µm.

Thermoluminescence and optically stimulated luminescence measurements

In Fig. 3a, we present the thermoluminescence glow curve obtained on sample LTB:Ag(1%),Eu(0.5%) phosphor after exposure to 1 Gy beta radiation. TL output was determined by heating the samples up to 450 °C with 2 °C/s heating rate. The two elementary peaks are located at 80 and 210 ºC with a heating rate 2 ºC/s and the relative peak amplitudes give large differences. The low temperature peak occurs slightly above ambient temperature. At that temperature it decays in a few hours. The second TL peak (main peak) occurs in the ~210 °C region. Its fading at room temperature can be suggested as sufficiently slow that it might be used for dosimetry.

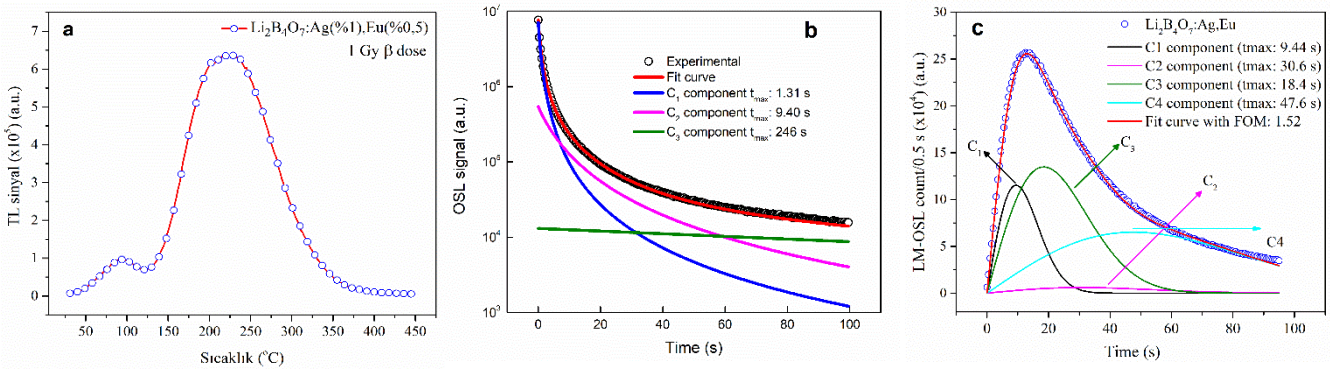


Figure 3. a) Thermoluminescence glow curve obtained from LTB:Ag,Eu exposed to 1 Gy of beta radiation. Heating rate is 2 ºC/s. **b)** OSL signal from LTB:Ag,Eu. All measurements were performed with Hoya U-340 filters **c)** LM-OSL curve.

The OSL signal of the material after 1 Gy beta dose exposure was recorded during blue light stimulation for 100 s. CW-OSL curve from the material measured at 25 °C is shown in Fig.3b. The irradiation was performed with 1 Gy beta dose and OSL measured over a period of 100 s using blue light after preheating the samples at 110 °C for 10 s to remove shallow traps. OSL decay curve in Fig.3b is an exponential curve. The conclusions of Smith and Rhodes (1994) and Bailey et al. (1997) were about trapping sites with more than one mean life under optical stimulation as be origins of releasing charges. They showed that the CW-OSL curve can be approximated using a linear combination of at least three exponential decay functions. In this study, to find the decay components of the OSL signal, we assumed that the OSL luminescence processes involved are obeying the first-order kinetics. The OSL signal was approximated to fit to three exponentially decaying components based on various trials and errors, with the expression

$$y = background + S_1 + S_2 + S_3 = bkg + A_1 exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right) + A_3 exp\left(\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (1)$$

where S_1, S_2, and S_3 are the first-order decay functions resembling the fast decay component (thermally unstable), medium decay component and the slow decay component in the tail of the OSL signal, respectively.

y : the background value of OSL signal
t : stimulation time
$A_{1,2,3}$: the initial intensities of the components of OSL signal
$T_{1,2,3}$: OSL decay life times of each component

As pointed out above, the data of OSL decay curve was described successfully by the Eqn.1 using curve fitting. The lifetimes t_1,t_2 and t_3 were determined as 1.31 s, 9.40 s and 246 s, respectively for the OSL signal exposed to 1 Gy beta dose (see Fig. 3b). Fig. 3c shows the LM-OSL curve of the LTB:Ag,Eu samples. LMOSL curve of the phosphor was receorded by ramping the intensity of stimulation light increasing linearly to from zero to 100, after 1 Gy beta dose.

Step-annealing experiment

Step-annealing experiment (known also as preheating) is mostly used to identify the origin of OSL trap(s) associated with TL trap(s). The experiment was done on OSL signals of the phosphor for temperatures ranging between 30-270 ºC with the steps of 10 and 20 ºC after 1 Gy beta dose.

Preheat plateau of the time-integrated OSL signals as a function of maximum pre-heat temperature, compared to TL glow curve of the material was given in Fig. 4. The first slow decrease in the temperature range below 120 °C corresponds to emptying of shallow traps. Shallow TL traps make a slight contribution to OSL since a small decrease in the OSL signal is observed before preheating up to ~120 °C. There is a sharp decrease in the temperature region between 120 and 200 °C (see Fig.4). Hence, the OSL traps were mostly originated from the TL traps locating at this region. In this study, the preheating temperature of the LTB:Ag,Eu phosphor was decided as 120 °C to remove the shallow traps and prevent their contribution to the OSL signals of the material.

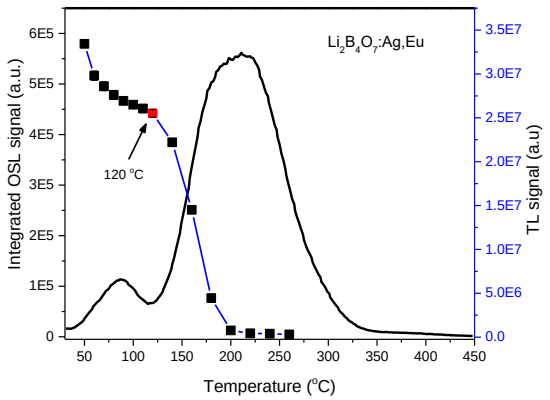


Figure 4. Pre-heat curve of OSL signal for $Li_2B_4O_7$:Ag,Eu as a function of maximum pre-heat temperature, compared to TL glow curve of the material as a function of readout temperature. The pre-heating and TL readout were carried out with 2 °C/s after 1 Gy beta dose exposure.

Reproducibility of response

The reproducibility of a good dosimetric material should have a standard deviation of approximately < 4 % when compared with the first reading. The OSL readout of the phosphor was recorded during 100 s blue light stimulation after preheating samples at 120 °C. Fig.5 shows the number of experimental cycles vs the normalized OSL signal intensity plot. The recorded total integrated OSL signal intensity of a LTB:Ag,Eu sample gave the deviation of approximately 4 % at the end of 20 cycles.

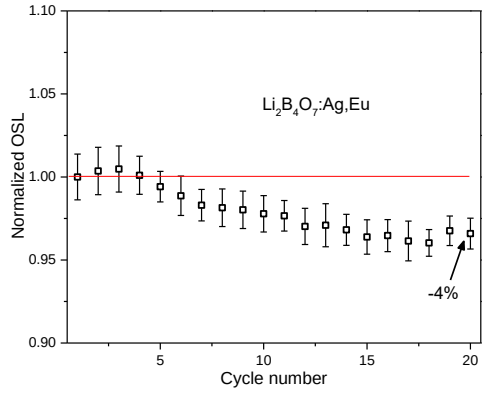


Figure 5. OSL signal intensity of the phosphor as a function of repeated readings.

Determination of CW-OSL stimulation time

In this study, to determine the optimized stimulation duration for LTB:Ag,Eu, the CW-OSL signals were recorded with various stimulation times in the range from 0 to 1000 s with blue LEDs (λ=470 ±20 nm). After each OSL, the residual TL (R-TL) curves were also recorded. Fig.6 shows the variation of the time-integrated OSL signals as a function of stimulation times, as well as that of the integrated R-TL curves. Whereas, the change in the integrated intensities of the R-TL curves vs the stimulation times was determined as a decreasing curve, the integrated OSL signals were plotted as an increasing curve vs the stimulation durations (see Fig. 6). The

optimized OSL readout time for the LTB:Ag,Eu samples was determined as 75 s which is the intersection of point of the two curves shown in Fig.6.

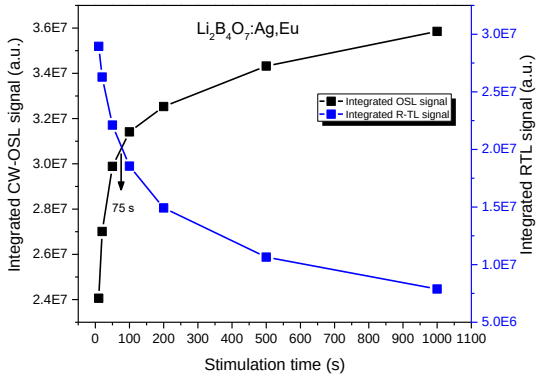


Figure 6. Integrated CW-OSL signal for various stimulation times and subsequent residual TL (R-TL) data obtained from measurement of TL glow curve up to 450 ^{o}C with 2 ^{o}C/s vs stimulation durations.

Dose response of TL glow curve and OSL signal

Variation in TL intensity from LTB:Ag,Eu samples exposed to various beta radiation is shown in Fig.7a. The height of the main glow peak between 210 and 230 ^{o}C was taken as a measure of exposure. g(D) gives the indication of change in the slope of the dose response for the various dose values delivered to the samples. Approximately, a linear dose response was evaluated for the dose range from 3.5 to 20 Gy, g(D)= ~1.

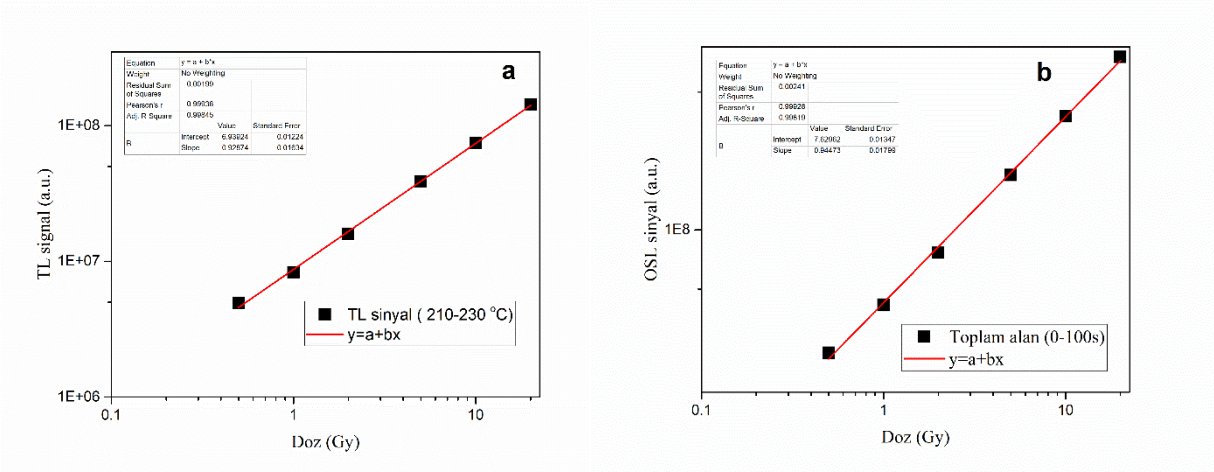


Figure 7. a) Dose response of TL glow curves: For the doses between 0.5 and 3.5 Gy "superlinearity index" g(D) value is changing as 0.91<g(D)<0.98 and for doses from 3.5 to 20 Gy, 0.98<g(D)<0.99. **b)** OSL dose response of LTB:Ag,Eu for 10 mg of powder samples. g(D) is 0.91<g(D)<0.98 for 0.5-2.75 Gy and 0.98<g(D)<0.99 for 2.7- 20 Gy.

The dose response curve of the LTB:Ag,Eu samples for OSL signals obtained after delivering various dose values changing between 0.5 and 20 Gy is given in Fig. 7b. An approximately linear dose response was evaluated for the dose range from 2.7 to 20 Gy, g(D)= ~1.

Light effect on thermoluminescence of LTB:Ag,Eu

The effect of optical stimulation on TL curve was investigated using both blue LEDs (470 ± 20 nm) and Infrared LEDs (870 ± 20 nm). In experiment protocol, TL glow curves of phosphor were recorded at a heating rate 2 ^{o}C/s up to 450 ^{o}C just after measurement of the CW-OSL signals which were recorded with stimulation durations in the range varying from 0 to 1000 s. The same protocol was applied using Infrared instead of blue light. The TL curve of the phosphor consists of two separated peaks located at 85 and 210 ^{o}C. For stimulation by blue LEDs via CW-OSL, when the stimulation duration increased, the peak intensity of each TL peak (85 and 210 ^{o}C peaks) signal strongly reduced and also the maximum peak temperature of the 210 ^{o}C peak shifted to higher temperatures while TL located at 85 is not change for that of (Fig. 8a). These peak behaviors have been associated with the kinetic orders in another publication on the same material (Ozdemir et al., 2018). While the IR stimulation duration increased, the TL curve located at 80 ^{o}C strongly reduced and the peak located at 210 ^{o}C was lightly affected (see Fig. 8b)

The most used optical stimulation mode in OSL measurements for the purpose of dosimetric investigations is the Continuous Wave OSL (CW-OSL). In this experiment, the effect of the optical stimulation power on OSL decay curve was investigated in a power range varying from 10 to 90%. As the stimulation power increased, OSL decay curves became sharper (see Fig. 9).

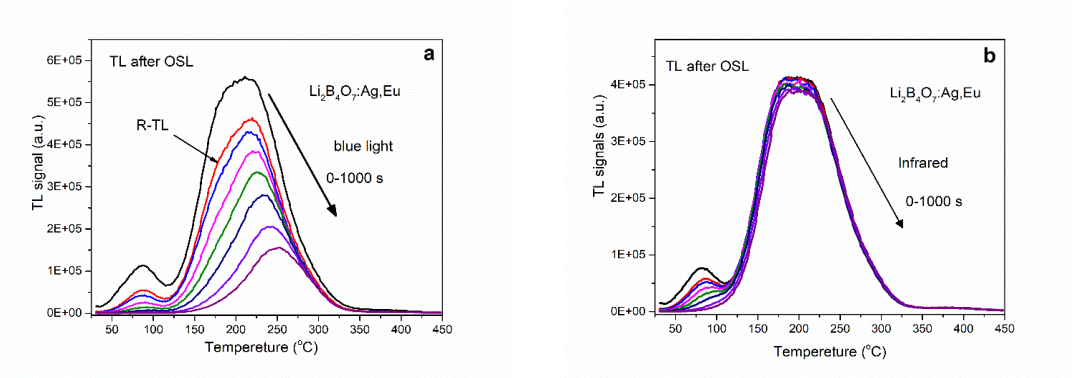


Figure 8. **a)** R-TL glow curves obtained after blue light stimulation for various stimulation duration varying from 0 to 1000s. **b)** R-TL glow curves obtained after infrared light stimulation for various stimulation duration varying from 0 to 1000s.

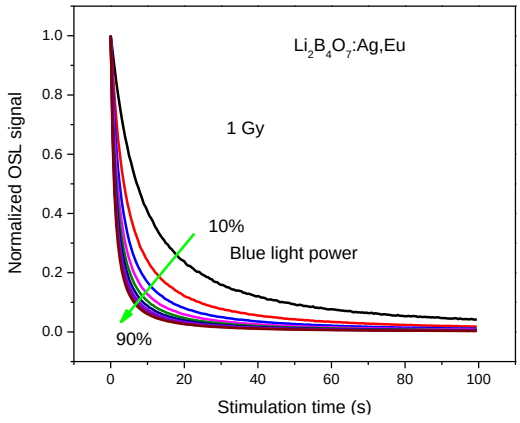


Figure 9. The effect of blue light power on OSL curve.

CONCLUSION

$Li_2B_4O_7$:Ag,Eu phosphor was synthesized using Solution Combustion Synthesis (SCS) method. TL glow curve of the phosphor consists of two separated TL peaks located at 85 and 210 ^oC. These peaks are found to be sensitive to blue and infrared light. Its OSL signal has high sensitivity to beta radiation. The phosphor has good reusability. These results strongly suggest that the luminescence characteristics of the $Li_2B_4O_7$:Ag,Eu are such that it deserve more attention as possible dosimeter material.

REFERENCES

Antonov-Romanovsky, V. V., 1956. VV Antonov-Romanovsky, J. Phys. Radium 17, 694. J. Phys. Radium, 17, 694.

Aydın, T., Demirtaş, H. ve Aydın, S., 2013. TL/OSL studies of Li2B4O7: Cu dosimetric phosphors. Radiation Measurements, 58, 24-32.

Bailey, R. M., Smith, B. W. ve Rhodes, E. J., 1997. Partial bleaching and the decay form characteristics of quartz OSL. Radiation Measurements, 27(2), 123-136.

Buchanan, D., Holston, M., Brant, A., McClory, J., Adamiv, V., Burak, Y. V. ve Halliburton, L., 2014. Electron paramagnetic resonance and thermoluminescence study of Ag 2+ ions in Li 2 B 4 O 7 crystals. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 75(12), 1347-1353.

Can, N., Karali, T., Townsend, P. D. ve Yildiz, F. , 2006. TL and EPR studies of Cu, Ag and P doped Li2B4O7 phosphor. Journal of Physics D: Applied Physics, 39(10), 2038.

Celik, M. G., Yilmaz, A. ve Yazici, A. N., 2017. Synthesis and thermoluminescence characterization of lithium tetraborate (Li2B4O7) doped with copper and silver metals. *Radiation Measurements*, *102*, 16-26.

Danilkin, I. V., 2010. IV Danilkin and Yu. A. Simonov, Phys. Rev. Lett. 105, 102002 (2010). Phys. Rev. Lett., 105, 102002.

Furetta, C., Prokic, M., Salamon, R., Prokic, V. ve Kitis, G. , 2001. Dosimetric characteristics of tissue equivalent thermoluminescent solid TL detectors based on lithium borate. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 456(3), 411-417.

Huntley, D. J., Godfrey-Smith, D. I. ve Thewalt, M. L., 1985. Optical dating of sediments. Nature, 313(5998), 105.

Huy, B., Quang, V. ve Chau, H., 2008. Effect of doping on the luminescence properties of Li 2 B 4 O 7. Journal of Luminescence, 128(10), 1601-1605.

Ignatovych, M., Fasoli, M. ve Kelemen, A., 2012. Thermoluminescence study of Cu, Ag and Mn doped lithium tetraborate single crystals and glasses. Radiation Physics and Chemistry, 81(9), 1528-1532.

Ignatovych, M., Holovey, V., Vidoczy, T., Baranyai, P. ve Kelemen, A., 2007. Spectral study on manganese-and silver-doped lithium tetraborate phosphors. Radiation Physics and Chemistry, 76(8), 1527-1530.

Kananen, B. E., Maniego, E. S., Golden, E. M., Giles, N. C., McClory, J. W., Adamiv, V. T. ve Halliburton, L. E., 2016. Optically stimulated luminescence (OSL) from Ag-doped Li2B4O7 crystals. *Journal of Luminescence*, *177*, 190-196.

Kearfott, K. J., West, W. G. ve Rafique, M., 2015. The optically stimulated luminescence (OSL) properties of LiF: Mg, TI, Li2B4O7: CU, CaSO4: Tm, and CaF2: MN thermoluminescent (TL) materials. Applied Radiation and Isotopes, 99, 155-161.

Kelemen, A., Holovey, V. ve Ignatovych, M., 2008. Relative yields of radioluminescence and thermoluminescence in manganese-and silver-doped lithium tetraborate phosphors. Radiation Measurements, 43(2-6), 375-378.

Kortov, V., 2007. Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends. Radiation Measurements, 42(4-5), 576-581.

Kulkarni, M. S., Muthe, K. P., Ratna, P., Kumar, M., Rawat, N. S., Menon, S. N. ve Bhingare, R. R., 2015. Development of optically stimulated luminescence phosphors and dosimetry systems for personnel and environmental monitoring and research applications. *BARC Newsletter, Founders Day Special Issue*, 265-276.

Kuralı, D., Ekdal Karalı, E., Kelemen, A., Holovey, V., Can, N. ve Karalı, T., 2017. Thermoluminescence characterization of Ag-doped Li2B4O7 single crystal materials. Luminescence, 32(5), 786-790.

Ozdemir, A., Altunal, V., Guckan, V., Can, N., Kurt, K., Yegingil, I. ve Yegingil, Z., 2018. Characterization and some fundamental features of Optically Stimulated Luminescence measurements of silver activated lithium tetraborate. *Journal of Luminescence*, *202*, 136-146.

Ozdemir, A., Can, N., Kurt, K. ve Yegingil, Z., 2018. Optically Stimulated Luminescence (OSL) dosimetric properties of Li2B4O7: Ag, Gd and its relationship with thermoluminescence (TL) glow-curves. Journal of Alloys and Compounds, 751, 159-169.

Ozdemir, A., Yegingil, Z., Nur, N., Kurt, K., Tuken, T., Depci, T. ve Sigircik, G., 2016. Thermoluminescence study of Mn doped lithium tetraborate powder and pellet samples synthesized by solution combustion synthesis. Journal of Luminescence, 173, 149-158.

Patra, G., Singh, S., Tiwari, B., Sen, S., Desai, D. ve Gadkari, S., 2013. Thermally stimulated luminescence process in copper and silver co-doped lithium tetraborate single crystals and its implication to dosimetry. Journal of Luminescence, 137, 28-31.

Podgórska, D., Kaczmarek, S., Drozdowski, W., Berkowski, M. ve Worsztynowicz, A., 2005. Growth and optical properties of Li2B4O7 single crystals pure and doped with Yb, Co and Mn ions for nonlinear applications. Acta Physica Polonica A, 107(3), 507-518.

Prokic, M., 2001. Lithium borate solid TL detectors. Radiation Measurements, 33(4), 393-396.

Rawat, N. S., Kulkarni, M. S., Tyagi, M., Ratna, P., Mishra, D. R., Singh, S. G. ve Gupta, S. K., 2012. TL and OSL studies on lithium borate single crystals doped with Cu and Ag. Journal of Luminescence, 132(8), 1969-1975.

Schulman, J., Kirk, R. ve West, E., 1967. USE OF LITHIUM BORATE FOR THERMOLUMINESCENCE DOSIMETRY. Retrieved from

Smith, B. W. ve Rhodes, E. J., 1994. Charge movements in quartz and their relevance to optical dating. Radiation Measurements, 23(2-3), 329-333.

Takenaga, M., Yamamoto, O. ve Yamashita, T., 1980. Preparation and characteristics of Li2B4O7: Cu phosphor. Nuclear Instruments and Methods, 175(1), 77-78.

Thompson, J. J. ve Ziemer, P. L., 1973. The Thermoluminescent properties of lithium borate activated by silver. *Health physics*, *25*(4), 435-441.

Tiwari, B., Rawat, N., Desai, D., Singh, S., Tyagi, M., Ratna, P. veKulkarni, M., 2010. Thermoluminescence studies on Cu-doped Li 2 B 4 O 7 single crystals. Journal of Luminescence, 130(11), 2076-2083.

Obtaining of Some Boron-Containing and Related Nanocrystalline Systems from Solutions and Suspensions

A. Mikeladze[1], O. Tsagareishvili[1], L. Chkhartishvili[1], R. Chedia[2]

[1]Boron-Containing & Composite Materials Laboratory, Ferdinand Tavadze Metallurgy & Materials Science Institute, Tbilisi, Georgia (e-mail: chkharti2003@yahoo.com)

[2]Petre Melikishvili Institute of Physical & Organic Chemistry, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia (e-mail: chediageo@yahoo.com)

ABSTRACT

A technology has been developed for obtaining of boron-containing and related nanocrystalline systems of a wide spectrum by spraying liquid solutions of salts of the corresponding components, including those with liquid organic compounds, into a reactor with a reducing, carbide-forming or neutral medium. After drying, pyrolysis, reduction, carbidization and other selective processes, at temperatures of 400 – 1600 °C, a powder is obtained, each particle of which can consist of nanocrystalline (10 – 80 nm) components of metals, alloys, intermetallic compounds, abrasive oxides, borides, carbides, and others. Here this method is used for obtaining nanocrystalline metal-ceramics based on TiC, WC, and B_4C and nanocrystalline ceramics based on boron carbide.

INTRODUCTION

The properties of nanostructured materials differ significantly from the properties of the same materials in a coarse-crystalline state. Differ the arrangement of atoms; vary the interatomic distances, binding energies, and surface tension parameters. In nanoparticles, significant part of atoms is located on the surface, the geometric interpretation of which is ambiguous. The boundary of small spherical particles can be drawn through the centers of external atoms. The macroscopic concept of solid and liquid states, due to the absence of long-range order, cannot be apply to nano-aggregates whose dimensions are commensurable with the areas of short-range order and of the liquid. This, in turn, initiates radical changes in the whole structure, in the spectrum of atomic vibrations as well as in diffusion and other transport processes.

Thermodynamically equilibrium vacancies in highly dispersed systems are practically absent: dislocations are not detected nor by electron microscopic, neither by positron annihilation methods, which seems natural, since the size of a dislocation loop is by an order of magnitude larger than a particle size. Nanocrystalline particles trend more to twinning and the formation of various packing defects. Therefore, all the processes taking place on the background of relaxation of the defective structure qualitatively change. In particular, primary recrystallization is not observed. The recrystallization and sintering processes are interdependent and they proceed symbatically at temperatures of 0.1 – 0.3 T_m (whereas in coarse-crystalline systems, the sintering temperature range is 0.5 – 0.7 T_m).

During the crystallization of such a structure, diffusion plasticity of the boundaries of nanoparticles increases due to the release of excessive free volume and the boundaries enrichment with vacancies. There are created the so-called “deformation channels”, which could have explained the mechanism of plastic deformation in nanophase materials.

In multiphase nanomaterials, the strength of different phases is different. Depending on the ratio of these phases, the level of interfacial stresses and the degree of their relaxation, the strength characteristics of materials can be changed. As is known, in the alloys with inter-particle distances < 100 nm, the increase in strength can reach several hundreds of MPa [1].

METHODS

At the Ferdinand Tavadze Metallurgy & Materials Science Institute (Tbilisi Georgia), a technology has been developed for obtaining boron-containing and related nanocrystalline systems of a wide spectrum by spraying liquid solutions of salts of the corresponding components, including those with liquid organic compounds, into a reactor with a reducing, carbide-forming or neutral medium.

After drying, pyrolysis, reduction, carburization and other selective processes, at temperatures of 400 – 1600 °C, a powder is obtained, each particle of which can consist of nanocrystalline (10 – 80 nm) components of metals, alloys, intermetallic compounds, abrasive oxides, borides, carbides, and others. By using this method, among other materials there were obtained composite powders with nanocrystalline components to create: (1) nanocrystalline metal-ceramics based on TiC, WC, and B_4C and (2) nanocrystalline ceramics based on boron carbide.

RESULTS AND DISCUSSION

Nanocrystalline metal-ceramics based on TiC, WC, and B_4C

Metal-ceramic materials are a ceramic matrix with a high modulus of elasticity and ceramics bonding components with a low modulus of elasticity; they are characterized by the ability to effectively absorb and dissipate elastic energy. The nanocrystalline structure of metal-ceramics makes it possible to significantly increase the toughness (impact strength) and ductility while maintaining good abrasive, wear-resistant, high-temperature strength properties [2 – 4].

Metal-ceramics obtained by traditional technological methods are materials of a wide industrial application. They are successfully used in mechanical engineering, rocket production, aircraft construction, nuclear energy production, etc. Increasing of the performance parameters of metal-ceramic products is an important task of materials science. However, the reserves for further improving the properties of these materials by traditional methods have practically exhausted themselves. One of the possible ways is the creation of nanocrystalline systems in which the particle size does not exceed ~ 100 nm.

In the presented work, for high-modulus ceramic matrices there were chosen high-abrasive carbides of titanium, tungsten and boron. Decisive factor for selecting cementing phases was thermodynamic, chemical and physical compatibility of the components. Wetting of the components and the degree of their interaction determines the possibility of successfully solving the issue of creating nanocrystalline metal-ceramics.

A method for obtaining nanocrystalline metal-ceramic composite powders of a wide spectrum has been developed. The method consists in spraying liquid solutions of salts of the corresponding components and organic compounds into a reactor with a reducing or carbide-forming medium at temperatures of 500 – 950 °C. After selective reduction and carbidization processes, we obtain a powder, each particle of which can consist of carbides (TiC, WC, B_4C) and cementing metals and alloys (Ni, Co, CuMn, CuTi).

The technology provides a wide range of components used, a high degree of uniform distribution and high dispersion (< 100 nm). Based on this technology, there are obtained metal-ceramic nanocrystalline composite alloys of a new type with some structural peculiarities, where metal transfers into ceramics with a continuous change in structure, morphology and properties. Such circumstances prevent occurring of internal stresses and thereby promote creation of the conditions for combining the heat-resistant and high-temperature strength properties of ceramics with ductility and viscosity of metal [2 – 5].

TiC–Ni system

Composite powders of the TiC–Ni system were obtained by fusing liquid solutions of the starting components. Titanium hydride, nickel chloride and methenamine (urotropin) were used as precursors for creating carbide-forming components. The use of titanium hydride to produce TiC is quite a promising method, since in the process of carbidization it regenerates the active titanium powder and hydrogen. A powder of active titanium (unlike to the powder obtained by traditional methods) at low temperatures easily interacts with the carbide-forming reagent. The process can be expressed schematically:

$$TiH_2 \rightarrow Ti^* + H_2 \text{ (Ti – active)}$$

$$Ti^* + C \rightarrow TiC$$

$$NiCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Ni + HCl + H_2O \text{ (in atmosphere)}$$

$$TiC + Ni \rightarrow (TiC–Ni)$$

The components were fused at 170 – 190 °C; the obtained dispersed mass was annealed up to the carbidization temperature of 850 – 950 °C, holding time was 1 h. After completion of the process, hydrogen was fed into the furnace in order to reduce nickel to the metallic state; then the mass was cooled to room temperature in an argon stream. The resulting product is an agglomerated black powder with a bulk density of 0.45 – 0.48 g/cm^3. Phase composition of the alloys synthesized at temperatures of 850 and 950 °C is shown in Fig. 1.

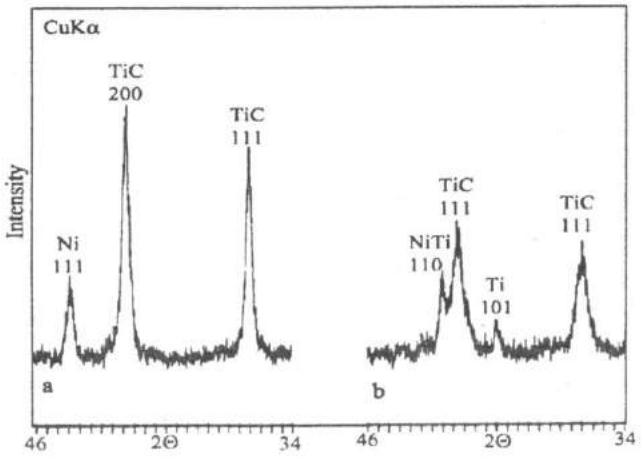


Fig. 1: Diffraction patterns of TiC+10wt.%Ni alloys synthesized at 950 (a) and 850 °C (b).

On the diffraction pattern of the sample synthesized at 850 °C (Fig. 1b), maxima characteristic of TiC, free titanium and NiTi are observed. The latter is not observed in the sample synthesized at 950 °C (Fig. 1a). It should be noted that an increase in the carbidization time from 1 to 3 h makes it possible to produce an alloy of TiC+10wt.%Ni without NiTi and free titanium even at 850 °C.

The maximum of NiTi observed on the diffraction pattern indicates non-equilibrium state provided by the specificity of the applied technology. Low intensity of the observed maximum of TiC and its broadening indicate a high level of phase dispersion.

The resulting material is in nonequilibrium state. Therefore, an increase in heat treatment temperature ensures its structural stabilization, in particular, growth of grain size, on the one hand, and on the other hand, disintegration of the unstable NiTi compound into its constituent components. At the same time, nickel remains in a free state, while free titanium in the system interacts with the residual carbon forming TiC (Fig. 1a).

Thus, the results obtained show that heat treatment at 850 °C is sufficient to obtain a highly dispersed composite powder based on titanium carbide. However, obtaining a nanocrystalline composite powder TiC+10wt.%Ni is a part of the solution to the problem of obtaining samples and products based on TiC. An equally important task is to consolidate the resulting powder while maintaining the nanocrystalline state.

Among the known methods of fast compaction, the method of spark plasma synthesis (SPS) was chosen to consolidate nanocrystalline metal ceramics [5]. During realization of the SPS process, the pulsed current passes through the particles of the powder previously compacted at low pressures forming a high-energy plasma discharge along the particle interfaces. SPS process has a cumulative effect of the pressure and electric current on the processes of the powder compaction and phase formation; rapid heating of the mass makes it possible to reduce the growth rate of particles. SPS method allows to suppress grain growth processes and to provide equilibrium state of the materials due to rapid heating and short duration of the operating cycle.

The process of compacting TiC+10wt.%Ni is carried out in two stages. At the first stage, the initial heating of the sample and activation of the compaction process are performed by passing direct current up to 500 A at voltage of 10 V, a pressure of not more than 5 MPa. At the second stage, the current strength increases from 500 to 2000 A, and the pressure on the sample increases from 5 to 20 MPa. Duration of the full cycle of compaction is 3 – 4 min.

The movement of the temperature front from the surface of the punch to the center of the sample and the speed of its movement is determined by the thermal conductivity of the compacted material. When compacting alloy TiC+10wt.%Ni, the temperature gradient from the center to its surface did not exceed 100 °C.

As a result of compaction, samples of TiC+10wt.%Ni of two types were obtained: cylindrical (16 mm in diameter, 3 – 10 mm long) and prismatic (4 x 4 x 40 mm) for studying physical and mechanical properties.

The dimensions of the structural components of conglomerates of metal-ceramic powders were estimated from the broadening of diffraction maxima using the Scherer formula $\Delta(2\theta)=m\lambda/(D_{hkl}\cos\theta)$, where $\Delta(2\theta)$ is half-width of the interference maxima in radians; m is the crystal form factor (varies from 0.98 to 1.39), λ is the wavelength; D_{HKL} is a grain size of the normal *hkl* plane (in nm); θ is the Bragg angle.

A particle size of the obtained metalceramics is 100 nm. Taking into account these results, it can be assumed that the grains observed on the SEM image represent agglomerates of smaller particles. The density of the samples was 4.63 g/cm^3, the tensile strength was 240 kg/mm^2, and HRA hardness was 93.8 kg/cm^2.

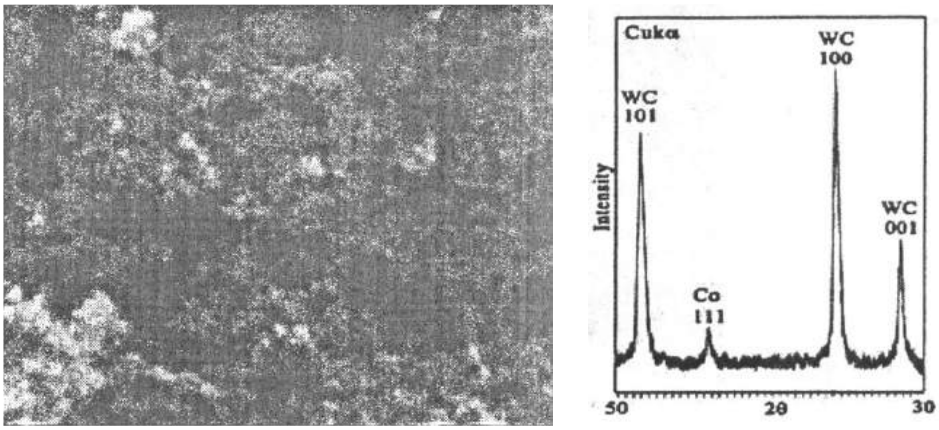
Thus, a technological process has been developed for compacting hard-alloy materials from nanocrystalline composite powders of titanium carbide, which retains a nanocrystalline structure in the compacted product.

WC–Co system

In order to obtain metal-ceramics based on tungsten carbide, tungsten chloride $WCl_6 \cdot 6H_2O$ and chloride of the cementing metal $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ were used. Solutions (or suspensions) of the components were sprayed onto a quartz substrate in an oxidizing atmosphere at the temperature of 400 °C. The second stage of the method involves carbidization at 850 °C. In this case, the organic solvent is considered not only a carbide-forming element, but also as a homogenizer of the metalceramic components, that being a crucial moment for obtaining the product in nanostructured state. Fig. 2 shows the SEM image and X-ray diffraction pattern of WC+10wt.%Co metal-ceramic powder.

Compaction of metal-ceramic powders of WC+10wt.%Co was carried out by using the SPS method as described above. Compaction parameters are: consolidation temperature – 1200 °C, the process duration – 5 min, and pressure – 20 MPa.

The grain size was estimated using the Scherer formula for the interference maximum (201) at the angle of $2\theta = 102.7$ °, the instrumental broadening was 0.5 ° or $8.72 \cdot 10^{-3}$ rad. If we neglect the deformation broadening and other types of defects, the grain size of tungsten carbide metal ceramics is 40 nm, density is 14.6 g/cm^3, tensile strength is 240 kg/mm^2, and hardness is 93.8 HRA.



a **b**

Fig. 2: SEM image (a) and X-ray diffraction pattern (b) of WC+10wt.%Co metal-ceramic powder.

Thus, a method has been developed for the production of metal-ceramics based on tungsten carbide with a cementing metal (cobalt), which ensures high dispersion of composite powders. The method is implemented by simple instrumentation; it is energy-saving; as starting products are used from tungsten and cobalt salts which from the commercial point of view are very attractive. By using the SPS method the obtained powders were compacted to produce pilot samples of hardmetal cutting tools.

B_4C and CuMn (CuTi) systems

The purpose of creating composite metal-ceramic materials is to improve performance characteristics of a final product by combining the properties not relevant to each of the initial components separately. Chemical and physical compatibility, wetting and the degree of interaction between boron carbide and cementing alloys determine a possibility of successfully solving problems of creating boron carbide-based metal-ceramics [6].

Chemical compatibility of metal-ceramic components is rather a hard task in the case of boron carbide. Possibilities of proper choice of metal phases are very limited. On the one hand, the reaction of transition and iron group metals with boron carbide with the satisfactory wetting at $\theta < 90$ °, is very intensive, creating undesirable intermediate phases; on the other hand, non-transition metals do not interact with boron carbide and do not wet it at $\theta > 90$ °. When choosing additives (ligaments) for boron carbide, the following conditions are to be satisfied: good wettability of metals or alloys, high adhesion of the binding agent (ligament) to the boron carbide surface, low reactivity of the ligament with respect to boron carbide, ability to control the degree of reaction at the phase boundaries, minimal differences between the thermal expansion coefficients.

Transition metals of the IV–VI groups react with boron carbide at the temperatures of 1100 – 1600 °C to form boride phases of different composition. Metals of the V–VI groups form from 5 to 7 borides differing in boron content, crystal structure, density, and other physical properties. The formation of borides occurs in the temperature range of 1240 – 1400 °C.

The interaction of boron carbide with metals of the subgroups of IV–VI periods indicated their low reactivity at their melting points. During the synthesis of metal ceramics, the binding metal phase should not cause degradation to the structure and mechanical properties of boron carbide. There should be no chemical interaction between the components of the metal-ceramic composition.

When choosing metal bindings for boron carbide, one of the important conditions is a good wettability of the carbide surface with metals (alloys). Perspective binding agents for boron carbide can be considered non-transition metals. Most of them do not interact with B_4C in the conditions of absence of wetting. It is possible to improve wetting ability and increase chemical affinity along the interfaces by introducing in the alloys adhesive active additives.

Manganese and titanium in the alloys with copper are adhesive-active with respect to boron carbide and they can reduce the wetting angle. Based on these considerations, copper-based alloys, in particular, solid solutions of copper-manganese (Cu 67wt.% and Mn 33wt.%) and copper-titanium (Cu 78wt.% and Ti 22wt.%) alloys were selected as metallic bindings for boron carbide.

Temperature dependence of the wetting angle in the systems of B_4C–CuMn and B_4C–CuTi has been studied. It was shown for the both cases that at the melting temperatures the liquid cementing alloys did not completely wet the surface of boron carbide. However, the wetting angles could be reduced in the cases when the temperatures were held at the melting points or increased appropriately. As can be seen from Fig. 3, both alloys completely wet the surfaces of boron carbide.

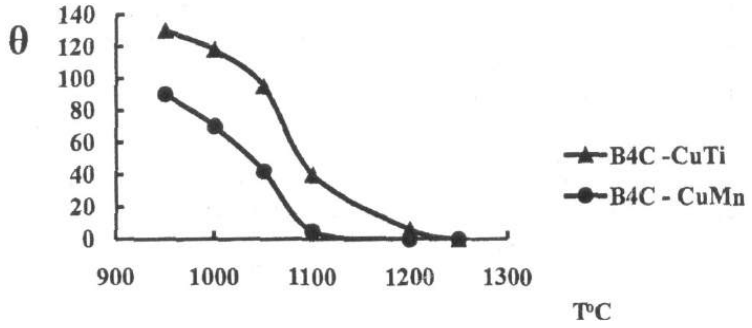
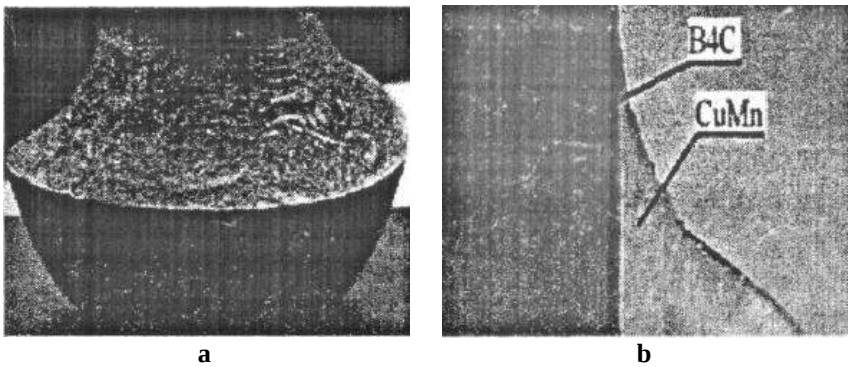


Fig. 3: Temperature dependence of wetting angle.

Study of the wetting processes showed that in both systems the wetting angle between the matrix and cementing alloys was $\theta = 0$. However, in the B_4C–CuMn system, full wetting was observed at the temperature of 1150 °C, i.e. by 100 °C lower than that in the case of the B_4C–CuTi system. Fig. 4 shows the general view (a) and vertical section (6) of the model assembly of B_4C–CuMn. Cementing alloy CuMn completely wets the surface of B_4C, without forming a wide transition layer.



a **b**

Fig. 4: Adhesive processes in B_4C–CuMn system: general view (a) and longitudinal section (b).

From the known methods for the production of metal-ceramic powders based on boron carbide, a carbothermal method has been chosen. This method embraces the pyrolysis of precursors in the temperature range of 900 – 1300 °C. As the precursors were selected: boric anhydride, polyvinyl alcohol – PVOH (a source of atomic carbon) and chlorides of the binding metals: $CuCl_2–2H_2O$, $MnCl_2–4H_2O$, and titanium hydride TiH_2.

Obtaining of the powders provided the processes of spraying and evaporating the suspensions of polyvinyl alcohol PVOH, boron anhydride and the salts of appropriate components of the cementing alloys, with the subsequent two-stage synthesis of the powders in argon atmosphere.

Diffraction pattern of the boron carbide powder obtained by carbothermal method from the mixture of polyvinyl alcohol and boron anhydride is shown in Fig. 5.

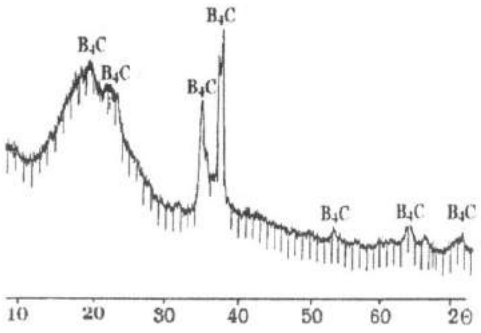
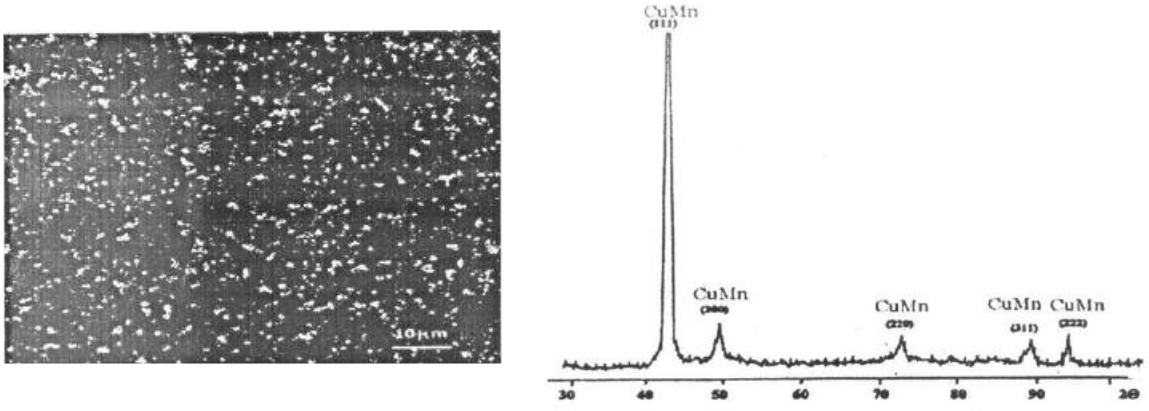


Fig. 5: Diffraction pattern of nanocrystalline powder of boron carbide.

Low intensity of the maxima and the significant broadening of the maximum at 20 ° indicate a high dispersion of the synthesized boron carbide. The grain size estimated by the Scherer method is ~ 100 nm.

The dark-field image of the microstructure and the corresponding diffraction pattern of the metal ceramics $B_4C–CuMn$ (Cu 67wt.% and Mn 33wt.%) is shown in Fig. 6.



a **b**

Fig. 6: Dark-field image (a) and X-ray diffraction pattern (b) of metal-ceramics $B_4C–CuMn$.

From the Fig. 6 one can see that the matrix material and cementing alloy are evenly distributed. Absence of the maxima corresponding to boron carbide must be connected with the suppression of B_4C maxima by the maxima of CuMn – the compounds with higher electron density. B_4C maxima, similar to the maxima shown in Fig. 5 can be seen on the diffraction pattern after chemical etching of the CuMn metal compound from the composite. Thus, we can conclude that in the process of synthesis there is formed metalceramic based on nanocrystalline boron carbide.

Fig. 7 shows the results of the study of dependence of the tensile strength of metal ceramics of $B_4C–CuMn$ and $B_4C–CuTi$ from the time of compaction.

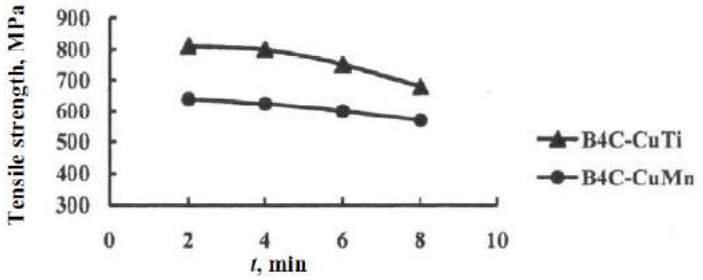


Fig. 7: Dependence of tensile strength of metal-ceramics on time of compaction.

As seen from the Fig. 7, an increase in compaction time from 2 to 8 min causes a decrease in tensile strength. The optimal duration of the compaction process is 2 – 3 min.

The process of compaction of metal-ceramic powder of B_4C–CuMn proceeds in two stages: the first stage is responsible for the starting heating of a sample and activation of the compaction process (parameters are: voltage – 10 V; DC – 500 A, pressure not more than 2 MPa); the second stage provides the final compaction of the metal-ceramic product (parameters are: voltage – 22 V; DC – 1500 A; pressure – 4 MPa). Total duration of the process is 2 – 3 min. In the process of compaction, the B_4C–CuMn composite powders, the temperature difference between sample center and surface does not exceed 100 °C.

Dependence of the tensile strength on the content of cementing alloy in the metalceramics (Fig. 8) was studied. The tensile strength was measured by using the three-point method at the loading rate of $2 \cdot 10^{-2}$ mm/min. The sample size was 4 x 4 x 40 mm. It was established that an optimal amount of the cementing alloy was 35 % by weight.

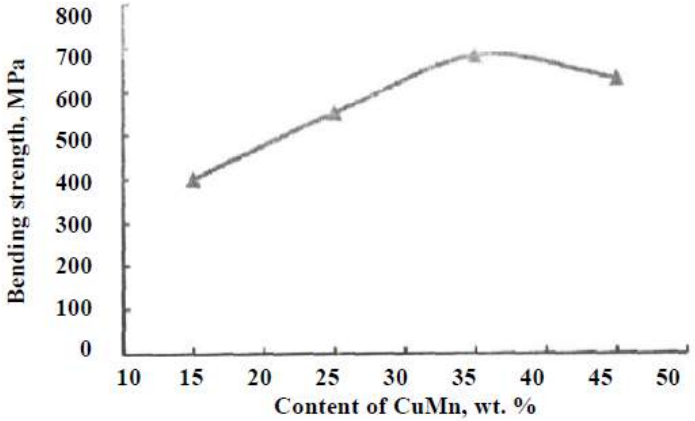


Fig. 8: Dependence of tensile strength on content of CuMn alloy in B_4C–CuMn metal-ceramics.

With regard to certain requirements (e.g. stability of the geometric dimensions within the range of operating temperatures) toward some high-loaded parts of heteromodular metalceramics we have measured the temperature dependence of the coefficient of thermal expansion (Fig. 9). The measurements were carried out on a vacuum dilatometer with an inductive transducer. The sample sizes were: diameter – 6 mm and height – 10 mm. And heating rate of the sample was 3 °/min.

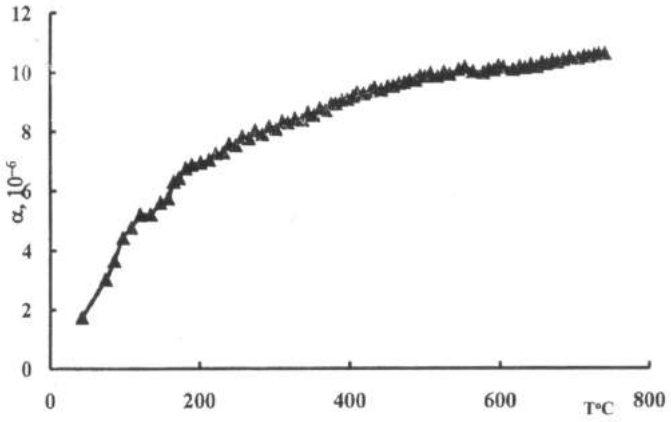


Fig. 9: Temperature-dependence of thermal expansion coefficient of B_4C–CuMn.

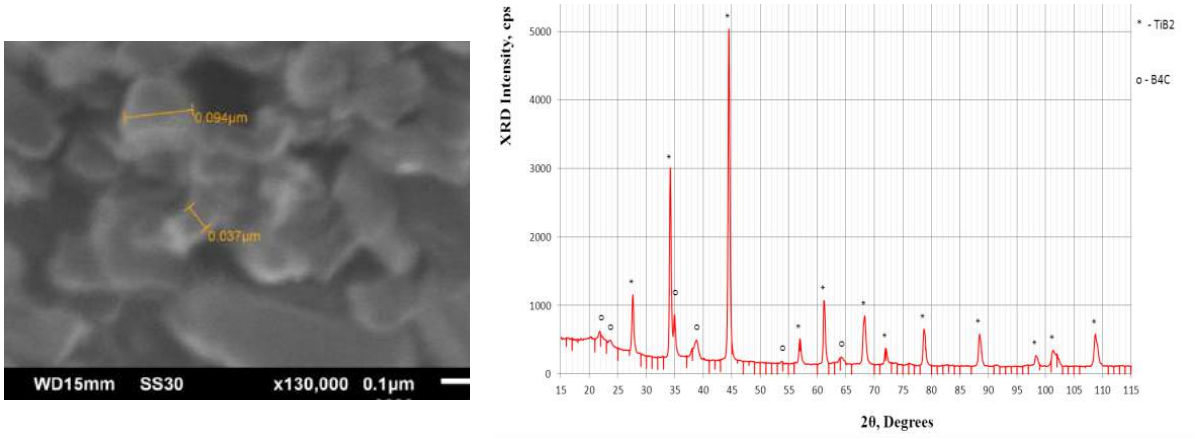
In the temperature range of 600 – 800^0C, increase of the coefficient of thermal expansion is insignificant, which determines the stability of the geometrical dimensions of highly loaded metal-ceramic parts in the specified temperature range.

Nanocrystalline ceramics based on B_4C

Of a particular interest is ceramics based on boron carbide. Boron carbide (B_4C) has unique physicochemical and mechanical properties, such as: high modulus of elasticity, high hardness, high melting point, corrosion- and radiation-resistances, high abrasiveness, low specific weight and low coefficient of thermal expansion. Boron carbide based ceramics is widely used in various fields (space technology, mechanical engineering, defense industry, nuclear power engineering). However, low toughness and crack resistance significantly limit the possibility of introducing this unique material to the industry. In addition, the covalent structure of boron carbide has a strong surface tension and a low self-diffusion coefficient and, as a result, sintering and doping processes are a complex, expensive technological task.

The first attempts to eradicate these interfering factors were associated with the creation of heterophase compounds such as B_4C–TiB_2, B_4C–ZrB_2, etc. These efforts increased the crack resistance characteristics, although the increase was insignificant. It is well known that ceramic materials with fine-grained structure are characterized by high ductility, high hardness and increased strength, since the strength characteristics of the material are inversely proportional to the grain size. It is also known that creation of heterophase quasi-binary systems with nanocrystalline structure dramatically activates diffusion processes: the efficiency of agglomeration and the degree of interaction with the alloying elements, among them with titanium diboride, which is a material with high-temperature strength, high toughness, and high melting point. These considerations inspired us to develop the technology for obtaining ceramic composite materials based on B_4C–TiB_2 with nanocrystalline structure.

To obtain composite ceramic powders of B_4C–20wt.%TiB_2 in a nanocrystalline state, a suspension solution of the appropriate components (amorphous boron, titanium dioxide, glycerin and distilled water) was used. After spraying the components and heat treatment at 1250 °C, there was obtained a powder, each particle of which consisted of uniformly distributed components of B_4C–TiB_2 with the dispersion of less than 100 nm. On the diffraction pattern, the existence of another phase was not detected (Fig. 10) [7, 8].



a **b**

Fig. 10: SEM image (a) and X-ray diffraction pattern (b) of $B_4C–TiB_2$metal-ceramic powder.

As a result of sintering of this powder by using the SPS method we have prepared a disk with the parameters: diameter – 30 mm and thickness – 5 mm. Properties of the obtained composite $B_4C–20wt.\%TiB_2$ were the following: tensile strength – 860 MPa, hardness – 29 GPa, and crack resistance – 4.3 $MPa·m^{1/2}$.

CONCLUSIONS

To prepare nanocrystalline systems, as starting materials were used liquid suspensions, colloidal or molecular solutions of the appropriate components. Proper selection of the composition of solutions (or suspensions), chemical processes and annealing modes, promotes obtaining the powders, each particle of which could consist of uniformly distributed nanocrystalline (10 – 80 nm) components.

To maintain nanocrystalline structure in the bulk of the material is possible by compaction the obtained powders by the SPS method which provides short duration of the process and the effect of blocking grain growth by the created secondary phases. The resulting product is a nanocrystalline composite material where high hardness, abrasiveness and wear resistance is successfully combined with strength, toughness, crack resistance, etc. properties. Due to the created nanocrystalline structure the performance parameters of the product are significantly increased.

The developed technology was used for obtaining some nanocrystalline systems of composite materials, among them boron-containing systems. To obtain metal ceramics based on abrasive carbides, colloidal solutions of the appropriate components with hydrocarbons were used. After drying, pyrolysis, selective reduction and carbidization processes, we obtain a powder with nanocrystalline (< 80 nm) components of carbides and metals. Structural peculiarity of this type of metalceramics is that metal smoothly transfers into ceramics with continuous changes in the structure, morphology and properties without creating internal stresses. As a result, we obtain hard alloys (TiC+Ni, WC+Co, B_4C+CuMn, and B_4C+CuTi) with maintained high hardness and enhanced strength properties (with bending strength up to 2400 MPa).

To obtain nanocrystalline ceramics based on $B_4C–TiB_2$, suspension solutions of amorphous boron, titanium dioxide, glycerin and distilled water were used as the starting materials. The nanocrystalline structure is suitable for the formation of heterophase, quasi-binary systems with a covalent structure, since in this case diffusion processes are radically activated, the efficiency of agglomeration and the degree of interaction with alloying elements increase. As a result, we obtain ceramics based on boron carbide with high hardness, crack resistance and increased strength properties (with bending strength of 860 MPa).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (SRNSFG) – Grant # AR–18–1045: "Obtaining of boron carbide-based nanostructured heterophase ceramic materials and products with improved performance characteristics".

REFERENCES

1. Petrov Yu. N. Physics of Small Particles, Nauka, Moscow, 1982.

2. Lifshits B. G., Krunoshin V. S., Lipetsky Ya. L. Physical Properties of Metals and Alloys, Nauka, Moscow, 1980.

3. Jalabadze N., Mikeladze A., Chedia R. New technology for the manufacturing of nanocrystalline materials. In: Proc. 2nd IEEE Conf. Nanotechnol., IEEE–NANO, Washington, pp: 273-276, 2002.

4. Mikeladze A. G., Gachechiladze A. A., Margiev B. G., Tsagareishvili O. A. Metal-ceramic based on nanocrystalline abrasive carbides. In: Proc. 1st Int. Conf. Mod. Technol. Inorg. Mater., Meridian, Tbilisi, pp: 149-160, 2012.

5. Raichenko A. I. Basics of Process of Sintering Powders by Passing Electric Current, Metallurgiya, Moscow, 1987.

6. Antadze M., Chedia R., Tsagareishvili O., Mikeladze A., Gachechiladze A., Margiev B., Gabunia D., Tsuladze T., Khantadze J. Metal-ceramics based on nanostructured boron carbide. Solid State Sci. 14 1725-1728, 2012.

7. Tsagareishvili O., Mikeladze A., Chkhartishvili L., Chedia R., Darchiashvili M., Sarajishvili K. Synthesizing of nanostructured composite ceramics B_4C–TiB_2 and their properties. In: Abs. 18th Int. Symp. Boron, Borides & Rel. Mater., Albert Ludwig Univ., Freiburg, pp: 58-58, 2017.

8. Tsagareishvili O., Mikeladze A., Chedia R., Chkhartishvili L. Method of obtaining boron carbide based hard nanocomposite materials, Georgia Patent # 6709, 2018 October 25.

Susuz Boraksın Etil Asetat Ortamında Çeşitli Silanlar ile Yüzey Modifikasyonu

S.Akpınar[1], M. Yıldız[2], S.Abbak[3]

1 AKÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Afyonkarahisar, Türkiye (akpinar@aku.edu.tr)
2 AKÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Afyonkarahisar, Türkiye (yildizmeryem2@gmail.com)

3 AKÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Afyonkarahisar, Türkiye (sametabbak@gmail.com)

ÖZET

Bor mineralleri ülkemizde rezerv üstünlüğüne sahip tek maden olup, dünya bor rezervlerinin de ~% 70'ine sahip olması nedeni ile ülke ekonomimizin geleceği açısından üstünlük sağlayacağı öngörülmektedir. Bu çerçevede, bor minerallerinin endüstriyel kullanımına yönelik mevcut sorunların giderilmesi ve yeni kullanım alanlarının keşfi gibi konular ilgi çekicidir. Seramik sektöründe karşılaşılan sorunlardan birisi; bor bileşiklerin suda çözünerek süspansiyonun akışkanlığını kötüleştirmesi ile sırın örtücü bir tabaka şeklinde bünyeye uygulanabilirliğinin zorlaşması ve bu çözünme ile sistemde kalması gereken bileşenlerin kaybı dolayısıyla sırda doğrudan kullanımının mümkün olmamasıdır. Günümüzde suda çözünür özellikteki bor bileşiklerinin çözünmez hale getirilebilmesi adına uygulanan teknolojik tedbir yüksek maliyetli firitleştirme işlemidir.

Bu çalışmada, susuz boraksın suda çözünmesini engellemek için hidrofobik özellikteki çeşitli silanlar (3-APTES, TMSPM, N2AE-3APTMS) ile farklı konsantrasyonlarda (1, 2,5, 5 ve 10 ml) etil asetat ortamında kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama sonrası çözünürlük ve üçlü yıkama testleri ile kaplama verimi ve dayanıklılığı belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca temas açısı ölçümleri ile de susuz boraks tozlarının yüzeyleri karakterize edilmiştir. Sulu ortamda yaklaşık % 40 oranında çözünürlüğe sahip susuz boraks tozlarının 5 ml konsantrasyonda TMSPM silanı ile kaplandığında, % 85'lik bir kaplama verimi ile çözünürlüğünün % 6 seviyelerine azaldığı tespit edilmiştir. Kaplama dayanıklılığı açısından TMSPM silanının 2,5 ve 5 ml konsantrasyonlarda susuz boraks yüzeylerine kaplandığında 3 yıkama işlemi boyunca etkinliğini sürdürdüğü görülmüştür. Benzer şekilde N2AE-3APTMS silanın da 2,5 ml konsantrasyonda kullanıldığında 3 yıkama işlemi boyunca etkinliğini sürdürdüğü anlaşılmıştır. 3-APTES silanının ise en fazla 2 yıkama işlemi boyunca etkinliğini koruduğu daha sonra etkinliğini yitirdiği görülmüştür. Kaplama verimi ve ömrü açısından en iyi sonuçları veren TMSPM silanı temas açısı bakımından da en iyi değerleri sağlamış ve susuz boraks yüzeylerini büyük ölçüde hidrofobik hale getirmiştir. Diğer silanlar ise yüzey hidrofobikliği açısından aynı etkiyi yeterince sağlayamamıştır. Sonuç olarak TMSPM silanı ile yüzeyi büyük ölçüde hidrofobik karakterde ve suda çözünürlüğü önemli ölçüde azaltılmış susuz boraks tozlarının elde edilebileceği anlaşılmıştır.

***Anahtar Kelimeler**: Susuz boraks, yüzey modifikasyonu, etil asetat, silan, çözünürlük*

ABSTRACT

Boron minerals are the only mineral with reserve superiority in our country and have 70 % of the world's boron reserves. In this context, issues such as the elimination of existing problems for the industrial usage of boron minerals and the finding of new areas of use are interesting. One of the problems encountered in the ceramic industry; the solubility of the boron compounds in the aqueous medium is caused both the loss of the components that must remain in the system and the deterioration of the suspension rheology. Therefore, it is not possible to directly use boron compounds in the glaze because

of the difficulty of applying the glaze to the body as a covering layer. Today, the technological precaution in order to make the water-soluble boron compounds insoluble is a high-cost firing process.

In this study, surface modification of anhydrous borax with various silane chemicals (3-APTES, TMSPM, N2AE-3APTMS) at different concentrations (1, 2.5, 5, and 10 mL) in ethyl acetate medium, in order to prevent its dissolution in water, was investigated. After surface modification, solubility and triple washing tests were performed on the powders to investigate coating yield and durability. Besides, the surface of the borax powders was characterized by water contact angle measurements. The water solubility of anhydrous borax decreased from 40% to 6%, and a coating yield of approximately 85% was achieved with TMSPM at a concentration of 5 mL. In terms of coating durability, it appeared that TMSPM silane has been maintained its effectiveness during all three washing treatments when used at a concentration of 2.5 and 5 mL. Similarly, it was found that N2AE-3APTMS silane was still maintained its effectiveness during all three washing cycles when used at a concentration of 2.5 mL. On the other hand, it was observed that 3-APTES silane was active during a maximum of 2 washing processes and then lost its efficiency. In addition to providing the best results in terms of coating efficiency and durability, TMSPM silane also offered the best contact angle values and rendered the anhydrous borax surfaces highly hydrophobic. The other silanes did not provide the same effect as TMSPM in terms of surface hydrophobicity. As a result, it was understood that anhydrous borax powders, whose surface was substantially hydrophobic and possess low water-solubility could be obtained by surface modification with TMSPM silane in ethyl acetate medium.

Keywords: *Anhydrous borax, surface modification, ethyl acetate, silane, solubility*

GİRİŞ

Bir malzemeden beklenen ve genellikle tek bir bünyede elde edilemeyen özellikler, yüzeyde uygulanan ilave işlemler ile istenilen doğrultuda geliştirilebilir veya iyileştirilebilir. Seramik karo ürünlerinin yüzeyleri, dış etkilere karşı dayanıklılık sağlayan veya farklı estetik roller üstlenen bir sır tabakasıyla kaplanarak endüstrinin ve tüketicinin kullanımına sunulmaktadır. Sır, camlaşma kabiliyetine sahip bileşenlerle flaks özellikteki bileşenlerin nispeten düşük sıcaklıklarda ergitilmesi ve akabinde yüzeyde katılaştırılması sonucunda oluşan bir tabakadır. Sır bileşenleri çoğunlukla firitleştirme adı verilen ve 1400°C'nin üzerinde firit fırınlarında yüksek enerji kullanılarak gerçekleştirilen işlem sonrası elde edilen firit ile sır yapısına dahil olmaktadır. Firitleştirme işleminin birçok avantajı bulunmasına rağmen üretim maliyeti yüksektir. Örneğin *duvar karosu* sır bileşiminde firitin % 90-95 gibi yüksek oranlarında kullanımı göz önüne alındığında nihai ürün birim maliyetinin firit nedeniyle yüksek olduğu söylenebilir (Akpınar, 2015).

Firit kullanımı ile sır pişirim sıcaklığı arasında bir ters orantı söz konusudur. Sır pişim sıcaklığı yükseldikçe firit kullanımı azalır. Günümüzde, firit kullanılmaksızın düşük sıcaklıkta ergiyen bir sır eldesi endüstriyel olarak mümkün gözükmemektedir. İyi ergiticilik özelliklerinin yanında sırın ısısal genleşme katsayısını arttırmaları nedeni ile alkalilerin sır bileşiminde sınırlı oranda kullanımı sırın ergime sıcaklığını 1000 °C gibi düşük sıcaklıklara çekmeyi engellemektedir. Diğer taraftan ergiticilik özellikleri iyi olan ve sırın ısısal genleşmesi üzerinde alkaliler gibi olumsuz etkiye sahip olmayan kurşun ve bor bileşiklerinin de sudaki çözünürlükleri nedeni ile firitsiz düşük sıcaklıkta ergiyen bir sır eldesi için kullanımı mümkün olmamaktadır (Akpınar, 2015).

Bu çalışmanın amacı, sulu ortamda çözünürlükleri dolayısıyla sır yapısına ancak firitleştirilerek dahil edilebilen bor bileşiklerinin yüzeylerinin hidrofobik maddelerin fiziksel adsorbsiyonu sayesinde modifiye edilerek, suda çözünmez hale getirilebilme imkanlarının araştırılmasıdır.

Yüzey modifikasyonu, partiküllere doğasında olmayan bazı özelliklerin kazandırılmasına veya modifiye edilerek geliştirilmesine yönelik bir işlemdir. Yüzey modifikasyonu; ilaç, gıda, kozmetik, seramik, elektronik ve özel kimyasallar dahil olmak üzere bir çok endüstride, arzu edilen son kullanım

özelliklerine sahip tozların sentezi için kullanılmaktadır. Günümüzde çoğu ticari tozların üretimi kuru, yaş, ergiyik kaplama gibi çeşitli yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Yaş kaplama prosesi esas olarak partikül ve çevresi arasında bir bariyer tabakası ya da film oluşturulması için kullanılmaktadır. Kaplama malzemesi, genellikle organik bir çözücü ya da sulu süspansiyon içinde çözünmüş bir çözeltiden oluşur. Organik çözücüler genellikle uçucu kimyasallardır (Otles, 2008).

Katı yüzeylerin ıslatılabilirliği yüzey enerjisi ve yüzey morfolojisi ile yakından ilişkilidir. Yüzey enerjisi çok düşük olduğunda hidrofobik bir yüzey elde edilebilir (Zhang vd., 2014). Yüzey enerjisini azaltıcı reaktif bir kimyasal ile yüzey özelliklerini değiştirerek hidrofobik bir yüzey oluşturmak için pek çok yöntem vardır. Yağ asitleri ve türevleri, surfektantlar, reçine, çeşitli organo-metalik bileşikler, titanat ve silan gibi çeşitli organik yüzey modifiye edici maddeler ile partikül yüzeyi üzerindeki hidroksil gruplarının miktarı azaltılarak, hidrofilik türler hidrofobikler ile değiştirebilir (Yusoff vd., 2010).

Silanlar, yüzeylere hidrofobik (su itici) ve/veya oleofobik (yağ ve leke tutmaz) özelliklerini vermek için seçilebilir. Silikon esaslı kimyasallar içinde monomerik olanlar silanlar olarak bilinir. En az bir karbon-silikon bağ (CH_3-Si) yapısını içeren silanlar, organosilan olarak adlandırılır. Karbon-silikon bağı çok kararlı olup, düşük yüzey enerjisi ile hidrofobik etkilere neden olur (Materne vd., 2005).

Organo-silikon ailesinden birisi olan silan kaplama maddeleri, R-SiX_3 genel yapısı ile karakterize edilirler. R, hidrolitik olarak kararlı bir şekilde silikona bağlı bir organik fonksiyonel gruptur. Bu grup, alkil, aromatik, organo-fonksiyonel veya bunların kombinasyonu şeklinde olabilen ve hidrolize edilemeyen bir organik parçadır. Bu gruplar, silanların polimer kaplamaları ile reaksiyona girmesinde organik uyumluluk sağlar. X, çeşitli formlarda hidroksil gruplar ile reaksiyona girerek metanol veya etanol açığa çıkaran (silanol) metoksi (–OCH_3) veya etoksi (–OC_2H_5) gibi hidrolize olabilen alkil grupları temsil eder. Bu gruplar inorganik yüzeyler, pigmentler veya dolgu maddelerine bağlanarak kaplama bütünlüğü ve yapışmayı arttırır (Demirbaş vd., 2007; Witucki, 1993).

Silanların seçimi; kimyasal reaksiyon, çözünürlük karakteristikleri, yapısal özellikler ve organo-silanların termal kararlılığının matris yapısındaki aynı parametrelerle uyumluluğunu gerektirir (Hu vd., 2011). Silanlar ile başarılı bir kaplama işlemi, partikül yüzeylerinin reaktivitesine (örneğin; yüzey hidroksil yoğunluğu), silanın özelliklerine (örneğin; fonksiyonel grupların sayısına ve konfigürasyonuna) ve reaksiyon koşullarına (örneğin; çözücünün polaritesine, zamana ve sıcaklığa) bağlıdır (Yoshihara ve Pieper, 1999).

YÖNTEMLER

Literatürde yer alan geleneksel seramiklerin ve sırların bileşiminde kullanılan mikronize boyuttaki oksit esaslı bazı inorganik hammaddelerin çeşitli silanlarla yüzey modifikasyonuna yönelik çalışmalar araştırılmıştır. Hidrofobik yüzey eldesi için kullanılan silan türleri, miktarları ve kaplama için uygun çözücü ortamları incelendiğinde silan türü olarak 3-aminopropyltriethoxysilane (3-APTES), 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (TMPSM) ve N-(2-Aminoethyl)-3-(trimethoxysilyl)propylamine (N2AE-3APTMS); çözücü ortam olarak ise toluen, etanol ve suyun öne çıktığı görülmüştür. Aynı çalışmalardaki silan miktarlarının farklı hammaddeler için farklı değerlerde olduğu; örneğin kaolen ile ilgili çalışmada kaolen miktarı kadar (Tao vd., 2014), silika için yarısı kadar (Kang vd., 2009), feldspat için % 5'i (Ansari ve Ismail, 2009) gibi çeşitli konsantrasyonlarda kullanıldığı görülmüştür.

Literatür çalışmalarından esinlenerek susuz boraksın yaş yöntem ile yüzeylerinin modifikasyonuna yönelik silan türü, miktarı ve kaplama ortamının değişimine bağlı olarak deney tasarımı oluşturulmuştur. Silan türü olarak etoksi grubundan 3-APTES (CAS No:919-30-2), metoksi grubundan TMSPM (CAS No: 2530-85-0) ve N2AE-3APTMS (CAS No: 1760-24-3) tercih edilmiştir.

Yaş yöntem ile yüzey modifikasyonu için belirlenen 3 silan türünün sıvı olarak temin edilmesi dolayısıyla solüsyon hazırlama aşamasında işlem kolaylığı açısından bor bileşiklerine hacimce ilave edilmesine ve kaplama işleminde her 10 g bor bileşiğine karşılık olarak 1, 2,5, 5 ve 10 ml

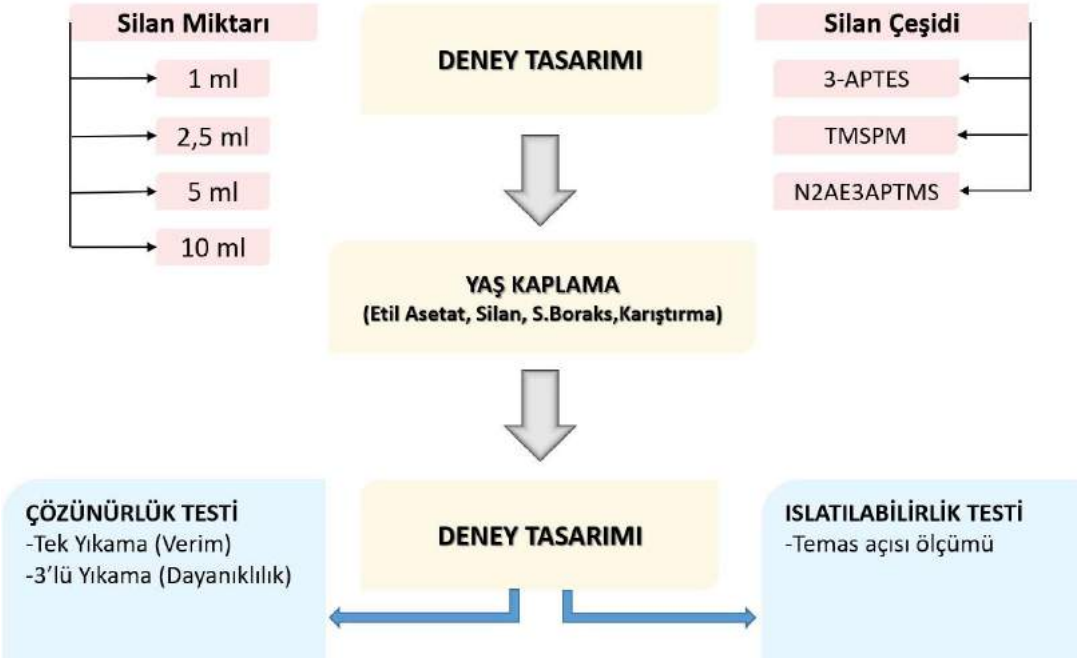
konsantrasyonlarda silan kullanımına karar verilmiştir. Kaplama ortamı olarak % 99,5 ve üzeri saflıkta Etil asetat (CAS No:141-78-6) solventi kullanılmıştır.

Yaş yöntemle kaplama işlemlerinde silan, hammadde ve solventin hangi sıra ile karıştırılacağı ön denemeler neticesinde belirlenmiştir. Bunun için, öncelikle 3-APTES-etil asetat seyreltisi (1 ml silan/9 ml solvent) hazırlanmış ve 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda karışımda büyük miktarda tortulaşma görülmüştür. Bu nedenle aynı seyrelti 24 saat bekletilmeksizin, solvent ve hammadde manyetik karıştırıcıda karışırken, 15 dakikada bir 1 ml ilave edilerek kaplama denenmiştir. Bu durum 2,5 ml silanın 25 ml seyrelti içerisinde ilave edilmesini gerektirmiştir. Bu da 6 saatten daha fazla (25 defa x 1ml seyrelti x 15dk) bir karıştırma süresi ile sonuçlandığından, kullanılan hammaddenin büyük kısmı bu işlem sırasında çözünmüş, geriye kalan kısmı ise kurutma sonrası kaplama verimi ve ömrünün tayinine yönelik ilk yıkama işleminde tamamen çözünmüştür. Silan maddesinin direkt olarak ilave edilmesi ile daha verimli sonuçlar alındığı için kaplama işleminin solvent içerisine önce silan sonra hammadde eklenerek yapılmasına karar verilmiştir.

Tasarlanan yaş kaplama deney prosedürüne göre (Şekil 1); otomatik pipet yardımı ile deney koşullarında ortam sıcaklığı ve yoğunluğu tayin edilerek 100 ml hacimde alınan etil asetat beher içerisine dahil edilmiştir. Daha sonra belirlenen konsantrasyonlarda silan ve 10 gr susuz boraks hammaddesi ilave edilerek 750 devir/dakika ile oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır (Şekil 2). Hazırlanan solüsyonların filtrasyonu ile filtre kâğıdı üzerinde kalan tozlar 60°C'de sabit tartıma gelinceye kadar yaklaşık olarak 48-72 saat süre ile kurutmaya tabi tutulmuştur. Sabit tartıma gelen tozlar, ağzı kilitli numune poşetlerine alınarak kaplama başarısının tespiti için karakterize edilmek üzere muhafaza edilmiştir.

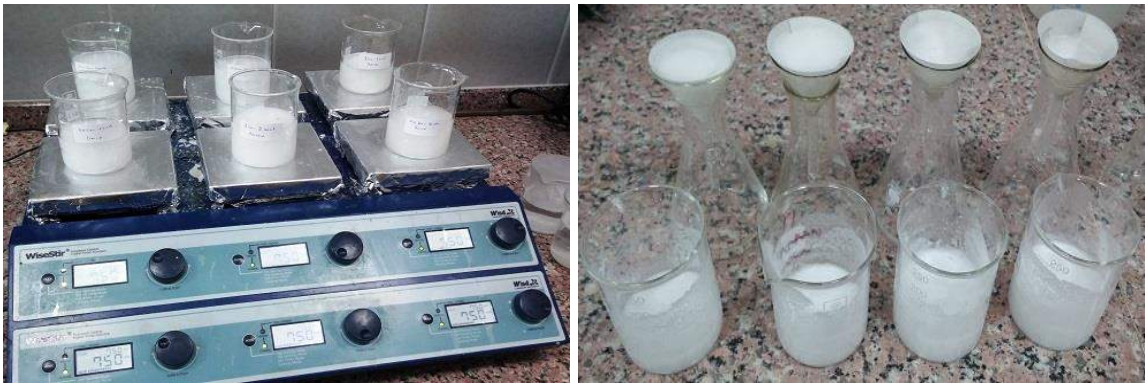
Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların bazı özellikleri**.**

Kimyasal Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı	Yoğunluk
		g/mol	(g/cm^3)
Etil Asetat	$C_4H_8O_2$	88,11	0,902
3-APTES	$C_9H_{23}NO_3Si$	221,37	0,909
TMSPM	$C_{10}H_{20}O_5Si$	248,35	1,045
N2AE-3APTMS	$C_6H_{17}NO_3Si$	179,29	1,01



Şekil 1: Yüzey modifikasyon ve karakterizasyon akım şeması.

Kurutma sonrası elde edilen tozlar üzerinde kaplama başarısının tespiti amacı ile kaplama verimi ve kaplama ömrünün tayini için yıkama işlemlerine tabi tutularak çözünürlük testi yapılmıştır. Bu deneyler sonrasında en iyi kaplama verimi ve ömrü sonuçlarının elde edildiği koşullarda kaplanan susuz boraksın yüzey karakteri (hidrofobiklik/hidrofiliklik) temas açısı ölçümü ile belirlenmiştir.



Şekil 2: Kaplama İşlemi ve sonrasındaki filtreleme işlemi

Kaplama veriminin tespitine yönelik literatürde bahsedilen aktivasyon oranı tespiti testlerindeki (Hu vd., 2011) gibi 100 ml saf su içerisine susuz boraks tozlarından 10'ar gram ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 750 devir/dakikada oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası elde edilen solüsyonlar gözenek açıklığı 4-12 mikron aralığındaki (beyaz bant) filtre kâğıdından filtrelenerek suda çözünmemiş tozlar sıvıdan ayrıştırılmıştır (Şekil 2). Bu işlem sonrasında filtre kâğıdı üzerinde kalan tozlar 60 °C'de sabit ağırlığa ulaşıncaya kadar kurutulmuştur. Kaplama veriminin değerlendirilmesi için yüzeyleri modifiye edilmemiş ve edilmiş haliyle susuz boraks tozlarının suda çözünmeyen kısımları tartılmıştır (m_1 ve m_2). Bu tartım neticesinde silan kaplama ile suda çözünmesi engellenen toz miktarı (m_1-m_2), aynı koşullarda suda çözünebilecek maksimum toz miktarına orantılanarak (m_0) kaplama verimi % olarak Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Kaplama verimi (\%)} = [(m_1 - m_2) / m_0] \times 100 \qquad (1)$$

Kaplama ömrünün tayinine yönelik "üçlü yıkama" olarak adlandırılan deneysel prosedür kaplama verimi tespitine yönelik işlem adımlarının 2 kez daha tekrarlanması ile oluşturulmuştur. Üçlü yıkama sonrası çözünürlük değerlerinin kaplama öncesi duruma göre değişimi ile kaplama maddesinin sulu ortamdaki dayanıklılığı (ömrü) hakkında fikir edinilmiştir. Bu deney için 10 g (m_0) toz numune, 100 ml saf su ile beraber 250 ml'lik beher içerisinde manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca 750 devir/dakika ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından solüsyonlar filtre kâğıdından erlen içerisine süzülmüştür. Her yıkama işlemi sonrasında tozların çözünmeyen kısımları filtre kağıdı ile toplanarak tartılmıştır (m_1, m_2, m_3). Üç yıkama işlemi sonrasında deneye tabi tutulan numunelerin başlangıçtaki toz miktarına göre sudaki % çözünürlük değerleri Eşitlik 2'ye göre hesaplanarak kaplama ömürleri hakkında karşılaştırmalı olarak değerlendirme yapılmıştır.

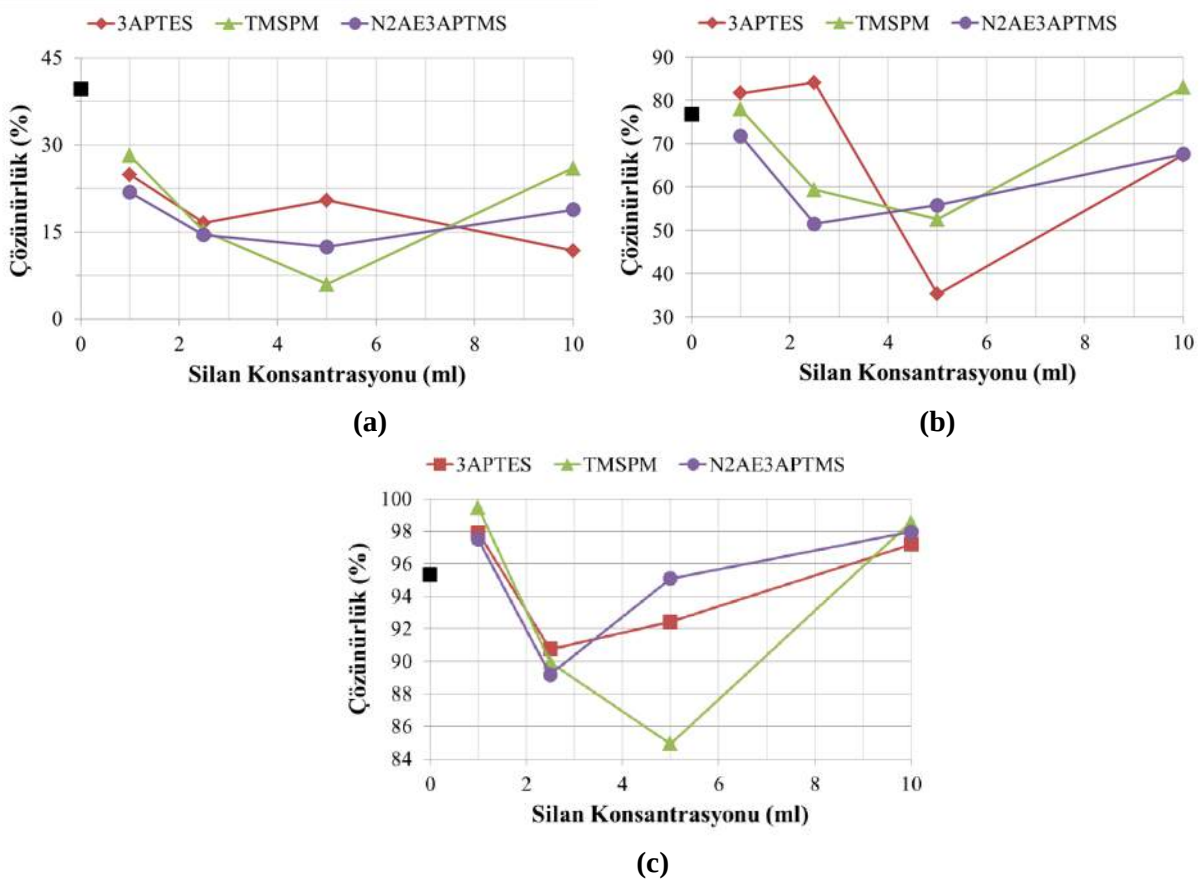
$$\%\ \text{Çözü}nme = \frac{m_0 - m_{1,2,3}}{m_0} \times 100 \qquad (2)$$

Kaplama verimi ve ömrünün tespitine yönelik testler sonucunda en iyi kaplama başarısının sağlandığı koşullarda hazırlanan tozların yüzey karakteristiği temas açısı ölçümü ile belirlenmiştir. Temas açısı ölçümleri damla yayınım yöntemi ile KSV-Attension marka Theta Lite 101 model optik tensiyometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Damla yayınım yöntemi, hamilton mikro şırınga vasıtasıyla katı yüzeyine damlatılması ve bu damlanın katı yüzeyinde oluşturduğu temas açısının optik kamera ile hassas şekilde görüntüsünün alınması ve akabinde bu görüntü üzerinde dijital goniometre yardımıyla temas açısının ölçülmesi prensibine dayalıdır. Bunun için 1,5 cm çapında ve 0,5 cm yüksekliğinde 10kN yük altında silindir şeklinde tabletler hazırlamıştır. Tek eksenli kuru presleme ile şekillendirilen her seriye ait 3 farklı numune üzerinde saf su ile oda sıcaklığı temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Her seriye ait numuneler üzerinde en az 5 farklı noktadan alınan ölçümlerin ortalaması sonucu bulunan değerlere göre tozların yüzey karakteristikleri değerlendirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

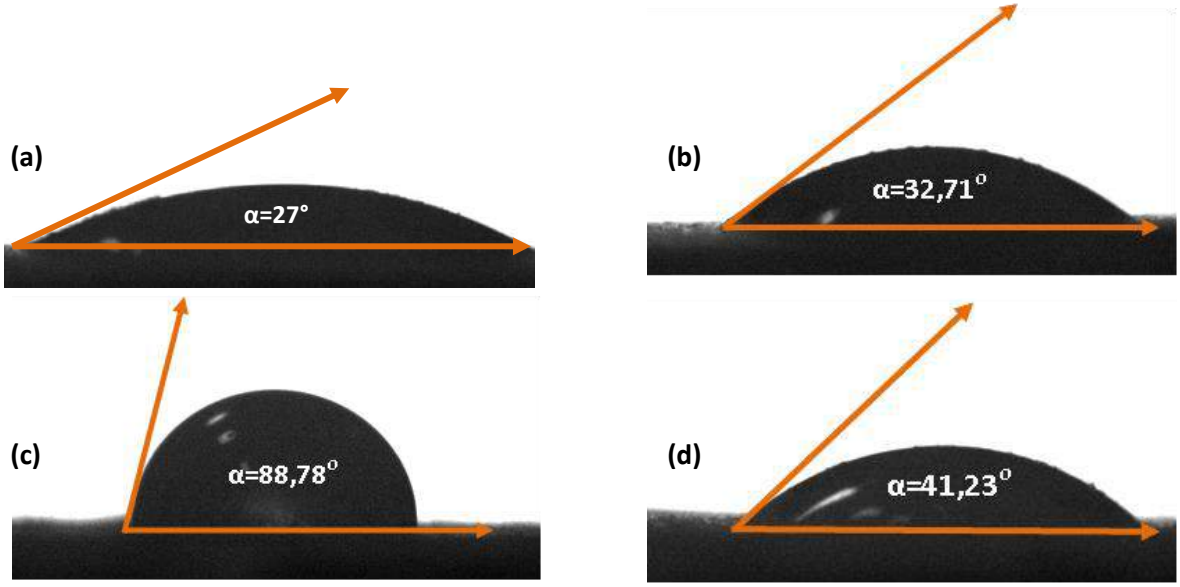
Silanlarla kaplanmadan önceki hali ile 1. yıkamada % 40'ı, 2. yıkamada % 75'i ve 3. yıkamada ise % 95'inin çözündüğü tespit edilen ham susuz boraksın, silanlar ile kaplandığında çözünürlük değerlerinin önemli ölçüde azaldığı Şekil 3'deki grafiklerde görülmektedir. 1.yıkama işlemleri ile elde edilen çözünürlük değerlerine göre en yüksek kaplama verimi Eşitlik 1'deki formül ile hesaplandığında 5 ml konsantrasyonda TMSPM kodlu silan için yaklaşık % 85 olduğu tespit edilmiştir. Diğer silan türleri için kaplama verimi 10 ml konsantrasyonda 3-APTES ve 5 ml konsantrasyonda N2AE-3APTMS silanı için yaklaşık % 70 olarak tespit edilmiştir.

Şekil 3'deki tekrarlayan yıkama sonuçlarına göre susuz boraks yüzeylerindeki kaplamaların ömrü açısından değerlendirme yapıldığında, 3-APTES silanının 5 ml ve üzeri konsantrasyonlarda kaplandığında 2. Yıkama işleminde bile etkinliğini koruduğu ancak 3. Yıkamada bu etkinliğini kaybettiği görülmektedir. TMSPM ise 2,5 ve 5 ml konsantrasyonlarda susuz boraks yüzeyine kaplandığında 3 yıkama işlemi boyunca etkinliğini koruduğu anlaşılmaktadır. N2AE-3APTMS silanı ise 2,5 ml konsantrasyonda kullanıldığında 3 yıkama işlemi boyunca etkinliğini koruduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3: Silan konsantrasyonlarına göre (a) 1. yıkama, (b) 2. yıkama ve (c) 3. yıkama sonucu çözünürlük değerleri.

Şekil 4'de etil asetat ortamında 5 ml konsantrasyonda her üç silan türü ile kaplanmış ve kaplanmamış susuz boraks tozlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre kaplanmamış halde su ile 27°'lik bir temas açısı değeri veren susuz boraksın 3APTES, TMSPM ve N2AE-3APTMS ile kaplandığında sırasıyla yaklaşık 32°, 88° ve 41°'lik temas açısı sonuçları verdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4: (a) İşlem görmemiş ve etil asetat ortamında 5 ml (b) 3-APTES, (c) TMSPM ve (d) N2AE-3APTMS ile yüzeyi modifiye edilmiş susuz boraksın temas açısı görüntüleri

Temas açısı sonuçlarından 3APTES ve N2AE-3APTMS silanları ile tamamen hidrofobik bir yüzeye sahip susuz boraks yüzeyleri elde edilememiş olsa da TMSPM silanı ile çok büyük ölçüde hidrofobik karakterde yüzeyler elde edilmiştir.

Kaplama verimi ve ömrü açısından en iyi sonuçları veren TMSPM silanı temas açısı bakımından da en iyi değerleri sağlamıştır. Bu bulgu deney sonuçlarının uyumluluğunu göstermiştir. Sonuç olarak TMSPM silanı ile yüzeyi büyük ölçüde hidrofobik karakterde ve suda çözünürlüğü önemli ölçüde azaltılmış susuz boraks tozlarının elde edilebileceği anlaşılmıştır.

SONUÇLAR

Hidrofilik özelliğinden dolayı sulu ortamda önemli miktarda çözünürlük gösteren susuz boraks tozları çeşitli silan kimyasalları ile uygun konsantrasyon ve kaplama ortamlarında yüzey özelliklerinin değiştirilebilme imkanları üzerine bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen bulgular, susuz boraks tozlarının yüzey özelliklerinin silan türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak farklı davranışlar sergilediğini göstermiştir. Susuz boraksın sulu ortamdaki yaklaşık % 40 oranındaki çözünürlüğün, 5 ml konsantrasyonda TMSPM kodlu silan ile kaplandığında % 85'lik bir kaplama verimi ile % 6 seviyelerine azaldığı tespit edilmiştir. Aynı silan türü kaplama verimi açısından olduğu gibi kaplama dayanıklılığı açısından da diğer silanlara göre daha iyi sonuçların eldesini sağlamıştır. Ayrıca TMSPM silanı ile diğer silanlara kıyasla büyük ölçüde hidrofobik karakterde susuz boraks yüzeyleri elde edilmiştir. Sonuç olarak TMSPM silanı ile yüzeyi hidrofobik karakterde ve suda çok az miktarda çözünen susuz boraks tozlarının elde edilebileceği anlaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 214M190 numaralı proje ile desteklenmiştir. Destek ve yardımlardan dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Akpınar S., Sır ve Emaye ders notları, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyon, 2015

Ansari M.N.M., Ismail, H. 2009. "The effect of silane coupling agent on mechanical properties of feldspar filled polypropylene composites", Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 28, No. 24, 3049–3060.

Demirbaş, Ö., Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Namlı, H., Turan, P. 2007. "Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane", Journal of Hazardous Materials, 149, 650–656.

Hu, Y., Xiong, P., Yang, X. 2011. "Synthesis and Characterization of Surface-Modified Tourmaline with Aluminic Ester", IEIT Journal of Adaptive & Dynamic Computing 1(3), 6–11.

Kang, J.S., Yu, C.L., Zhang, F.A. 2009. "Effect of silane modified SiO2 particles on poly(MMA-HEMA) soap free emulsion polymerization", Iranian Polymer Journal, 12(12), 927–935.

Materne, T., Buyl, F., Witucki, G.L. 2005. "Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives", 9th Congresso Internacional de Tintas-ABRAFATI 2005, September 14–16, 2005, Sao Paulo, Brazil.

Otles, M.S. 2008. “Modification of surface properties of biopowders by dry particle coating”, PhD Thesis, Université de Toulouse, INPT.

Tao, Q., Su, L., Frost, L., Zhang, D., Chen, M., Shen, W., He, H. 2014. “Silylation of mechanically ground kaolinite”, Clay Minerals, 49, 559–568.

Witucki G.L. 1993. “A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes”, J. of Coatings Technology, 65(822), 57–60.

Yoshihara, I., Pieper, W. 1999. “Hybridization technology for surface modification of powders without binders”, Swiss Pharma 6, 21.

Yusoff, S.M., Ahmad, M.S.B., Akil, H.M., Ariffin, K.S., Ariffin, A. 2010. “Contact angle of untreated-treated kaolin and its correlation with the mechanical properties of PP–kaolin composites”, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 29(23), 3442–3449.

Zhang, D., Wang, J., Wen, S., Wang, P., Yin, C., Du, Z. 2015. “Preparation of silica powder in epoxy resin wear-resistant coating”, Advances in Materials Physics and Chemistry, 5, 60–66.

Susuz Boraksın Toluen Ortamında Çeşitli Silanlar ile Yüzey Modifikasyonu

S.Akpınar[1], M. Büyükçerçi[2], S.Abbak[3]

1 AKÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Afyonkarahisar, Türkiye (akpinar@aku.edu.tr)
2 AKÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Afyonkarahisar, Türkiye (muratbykcrc@gmail.com)

3 AKÜ, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Afyonkarahisar, Türkiye (sametabbak@gmail.com)

ÖZET

Seramik sektöründe bazı bor bileşiklerin suda çözünerek süspansiyonun akışkanlığını kötüleştirmesi ile sırın örtücü bir tabaka şeklinde bünyeye uygulanamaması ve bu çözünme ile sistemde kalması gereken bileşenlerin kaybı dolayısıyla sırda doğrudan kullanımının mümkün olmaması karşılaşılan önemli sorunlardan birisidir. Günümüzde suda çözünür özellikteki bor bileşiklerinin çözünmez hale getirilebilmesi adına uygulanan teknolojik tedbir yüksek maliyetli firitleştirme işlemidir.

Bu çalışmada, susuz boraksın suda çözünmesini engellemek için hidrofobik özellikteki çeşitli silanlar (3-APTES, TMSPM, N2AE-3APTMS) ile farklı konsantrasyonlarda (1, 2,5, 5 ve 10 ml) toluen ortamında kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama sonrası çözünürlük ve üçlü yıkama testleri ile kaplama verimi ve dayanıklılığı belirlenmiştir. Ayrıca temas açısı ölçümleri ile susuz boraks tozlarının yüzey hidrofobikliği belirlenmeye çalışılmıştır. Sulu ortamda % 40 oranında çözünürlüğe sahip susuz boraks tozlarının 2.5 ml konsantrasyonda TMSPM silanı ile kaplandığında, % 73'lük bir kaplama verimi ile çözünürlüğünün % 10 seviyesine azaldığı tespit edilmiştir. Kaplama dayanıklılığı açısından 3-APTES silanının 1. yıkama işlemi sonrasında etkinliğini kaybettiği, N2AE-3APTMS silanının ise 3 yıkama işlemi boyunca etkinliğini sürdürdüğü anlaşılmıştır. TMSPM silanı 2.5 ml konsantrasyonda kaplandığında susuz boraks yüzeylerini tamamen hidrofobik hale getirirken, diğer silanlar aynı etkiyi gösterememiştir. Sonuç olarak susuz boraks tozları toluen ortamında TMSPM silanı ile kaplandığında yüzey özellikleri önemli ölçüde değiştirebildiği anlaşılmıştır.

***Anahtar Kelimeler**: Susuz boraks, yüzey modifikasyonu, toluen, silan çözünürlük*

ABSTRACT

One of the problems encountered in the ceramic industry; the solubility of some boron compounds such as borax in the aqueous medium is caused both the loss of the components that must remain in the system and the deterioration of the suspension rheology. Therefore, it is not possible to use boron compounds directly in water-based applications because of these difficulties. Today, the technological precaution in order to make the water-soluble boron compounds insoluble is a high-cost firing process.

In this study, surface modification of anhydrous borax with various silane chemicals (3-APTES, TMSPM, N2AE-3APTMS) at different concentrations (1, 2.5, 5, and 10 mL) in toluene medium, in order to prevent its dissolution in water, was investigated. After surface

modification, solubility and triple washing tests were performed on the powders to investigate coating yield and durability. Besides, the surface of the borax powders was characterized by water contact angle measurements. The water solubility of anhydrous borax decreased from 40% to 10%, and a coating yield of approximately 73% was achieved with TMSPM at a concentration of 2.5 mL. It is found that 3-APTES silane has been found to have lost its effectiveness after the first washing treatment, but N2AE-3APTMS silane has been maintained its effectiveness during all three washing treatments. When TMSPM silane was coated at a concentration of 2.5 mL, the anhydrous borax surfaces were completely hydrophobic, but the other silanes did not show the same effect. As a result, it was found that anhydrous borax powders can significantly change surface properties when coated with TMSPM silane in toluene medium.

Keywords: *Anhydrous borax, surface modification, toluene, silane, solubility*

GİRİŞ

Bir malzemeden beklenen ve genellikle tek bir bünyede elde edilemeyen özellikler, yüzeyde uygulanan ilave işlemler ile istenilen doğrultuda geliştirilebilir veya iyileştirilebilir. Seramik karo ürünlerinin yüzeyleri, dış etkilere karşı dayanıklılık sağlayan veya farklı estetik roller üstlenen bir sır tabakasıyla kaplanarak endüstrinin ve tüketicinin kullanımına sunulmaktadır. Sır, camlaşma kabiliyetine sahip bileşenlerle flaks özellikteki bileşenlerin nispeten düşük sıcaklıklarda ergitilmesi ve akabinde yüzeyde katılaştırılması sonucunda oluşan bir tabakadır. Sır bileşenleri çoğunlukla firitleştirme adı verilen ve 1400°C'nin üzerinde firit fırınlarında yüksek enerji kullanılarak gerçekleştirilen işlem sonrası elde edilen firit ile sır yapısına dahil olmaktadır. Firitleştirme işleminin birçok avantajı bulunmasına rağmen üretim maliyeti yüksektir. Örneğin *duvar karosu* sır bileşiminde firitin % 90-95 gibi yüksek oranlarında kullanımı göz önüne alındığında nihai ürün birim maliyetinin firit nedeniyle yüksek olduğu söylenebilir (Akpınar, 2015).

Firit kullanımı ile sır pişirim sıcaklığı arasında bir ters orantı söz konusudur. Sır pişim sıcaklığı yükseldikçe firit kullanımı azalır. Günümüzde, firit kullanılmaksızın düşük sıcaklıkta ergiyen bir sır eldesi endüstriyel olarak mümkün gözükmemektedir. İyi ergiticilik özelliklerinin yanında sırın ısısal genleşme katsayısını arttırmaları nedeni ile alkalilerin sır bileşiminde sınırlı oranda kullanımı sırın ergime sıcaklığını 1000 °C gibi düşük sıcaklıklara çekmeyi engellemektedir. Diğer taraftan ergiticilik özellikleri iyi olan ve sırın ısısal genleşmesi üzerinde alkaliler gibi olumsuz etkiye sahip olmayan kurşun ve bor bileşiklerinin de sudaki çözünürlükleri nedeni ile firitsiz düşük sıcaklıkta ergiyen bir sır eldesi için kullanımı mümkün olmamaktadır (Akpınar, 2015).

Bu çalışmanın amacı, sulu ortamda çözünürlükleri dolayısıyla sır yapısına ancak firitleştirilerek dahil edilebilen bor bileşiklerinin yüzeylerinin hidrofobik maddelerin fiziksel adsorbsiyonu sayesinde modifiye edilerek, suda çözünmez hale getirilebilme imkanlarının araştırılmasıdır.

Yüzey modifikasyonu, partiküllere doğasında olmayan bazı özelliklerin kazandırılmasına veya modifiye edilerek geliştirilmesine yönelik bir işlemdir. Yüzey modifikasyonu; ilaç, gıda, kozmetik, seramik, elektronik ve özel kimyasallar dahil olmak üzere bir çok endüstride, arzu edilen son kullanım özelliklerine sahip tozların sentezi için kullanılmaktadır. Günümüzde çoğu ticari tozların üretimi kuru, yaş, ergiyik kaplama gibi çeşitli yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Yaş kaplama prosesi esas olarak partikül ve çevresi arasında bir bariyer tabakası ya da film oluşturulması için kullanılmaktadır. Kaplama malzemesi, genellikle organik

bir çözücü ya da sulu süspansiyon içinde çözünmüş bir çözeltiden oluşur. Organik çözücüler genellikle uçucu kimyasallardır (Otles, 2008).

Katı yüzeylerin ıslatılabilirliği yüzey enerjisi ve yüzey morfolojisi ile yakından ilişkilidir. Yüzey enerjisi çok düşük olduğunda hidrofobik bir yüzey elde edilebilir (Zhang vd., 2014). Yüzey enerjisini azaltıcı reaktif bir kimyasal ile yüzey özelliklerini değiştirerek hidrofobik bir yüzey oluşturmak için pek çok yöntem vardır. Yağ asitleri ve türevleri, surfektantlar, reçine, çeşitli organo-metalik bileşikler, titanat ve silan gibi çeşitli organik yüzey modifiye edici maddeler ile partikül yüzeyi üzerindeki hidroksil gruplarının miktarı azaltılarak, hidrofilik türler hidrofobikler ile değiştirebilir (Yusoff vd., 2010).

Silanlar, yüzeylere hidrofobik (su itici) ve/veya oleofobik (yağ ve leke tutmaz) özelliklerini vermek için seçilebilir. Silikon esaslı kimyasallar içinde monomerik olanlar silanlar olarak bilinir. En az bir karbon-silikon bağ (CH_3-Si) yapısını içeren silanlar, organosilan olarak adlandırılır. Karbon-silikon bağı çok kararlı olup, düşük yüzey enerjisi ile hidrofobik etkilere neden olur (Materne vd., 2005).

Organo-silikon ailesinden birisi olan silan kaplama maddeleri, R-SiX_3 genel yapısı ile karakterize edilirler. R, hidrolitik olarak kararlı bir şekilde silikona bağlı bir organik fonksiyonel gruptur. Bu grup, alkil, aromatik, organo-fonksiyonel veya bunların kombinasyonu şeklinde olabilen ve hidrolize edilemeyen bir organik parçadır. Bu gruplar, silanların polimer kaplamaları ile reaksiyona girmesinde organik uyumluluk sağlar. X, çeşitli formlarda hidroksil gruplar ile reaksiyona girerek metanol veya etanol açığa çıkaran (silanol) metoksi ($–OCH_3$) veya etoksi ($–OC_2H_5$) gibi hidrolize olabilen alkil grupları temsil eder. Bu gruplar inorganik yüzeyler, pigmentler veya dolgu maddelerine bağlanarak kaplama bütünlüğü ve yapışmayı arttırır (Demirbaş vd., 2007; Witucki, 1993).

Silanların seçimi; kimyasal reaksiyon, çözünürlük karakteristikleri, yapısal özellikler ve organo-silanların termal kararlılığının matris yapısındaki aynı parametrelerle uyumluluğunu gerektirir (Hu vd., 2011). Silanlar ile başarılı bir kaplama işlemi, partikül yüzeylerinin reaktivitesine (örneğin; yüzey hidroksil yoğunluğu), silanın özelliklerine (örneğin; fonksiyonel grupların sayısına ve konfigürasyonuna) ve reaksiyon koşullarına (örneğin; çözücünün polaritesine, zamana ve sıcaklığa) bağlıdır (Yoshihara ve Pieper, 1999).

YÖNTEMLER

Literatürde yer alan geleneksel seramiklerin ve sırların bileşiminde kullanılan mikronize boyuttaki oksit esaslı bazı inorganik hammaddelerin çeşitli silanlarla yüzey modifikasyonuna yönelik çalışmalar araştırılmıştır. Hidrofobik yüzey eldesi için kullanılan silan türleri, miktarları ve kaplama için uygun çözücü ortamları incelendiğinde silan türü olarak 3-aminopropyltriethoxysilane (3-APTES), 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate (TMPSM) ve N-(2-Aminoethyl)-3-(trimethoxysilyl)propylamine (N2AE-3APTMS); çözücü ortam olarak ise toluen, etanol ve suyun öne çıktığı görülmüştür. Aynı çalışmalardaki silan miktarlarının farklı hammaddeler için farklı değerlerde olduğu; örneğin kaolen ile ilgili çalışmada kaolen miktarı kadar (Tao vd., 2014), silika için yarısı kadar (Kang vd., 2009), feldspat için % 5'i (Ansari ve Ismail, 2009) gibi çeşitli konsantrasyonlarda kullanıldığı görülmüştür.

Literatür çalışmalarından esinlenerek susuz boraksın yaş yöntem ile yüzeylerinin modifikasyonuna yönelik silan türü, miktarı ve kaplama ortamının değişimine bağlı olarak

deney tasarımı oluşturulmuştur. Silan türü olarak etoksi grubundan 3-APTES (CAS No:919-30-2), metoksi grubundan TMSPM (CAS No: 2530-85-0) ve N2AE-3APTMS (CAS No: 1760-24-3) tercih edilmiştir.

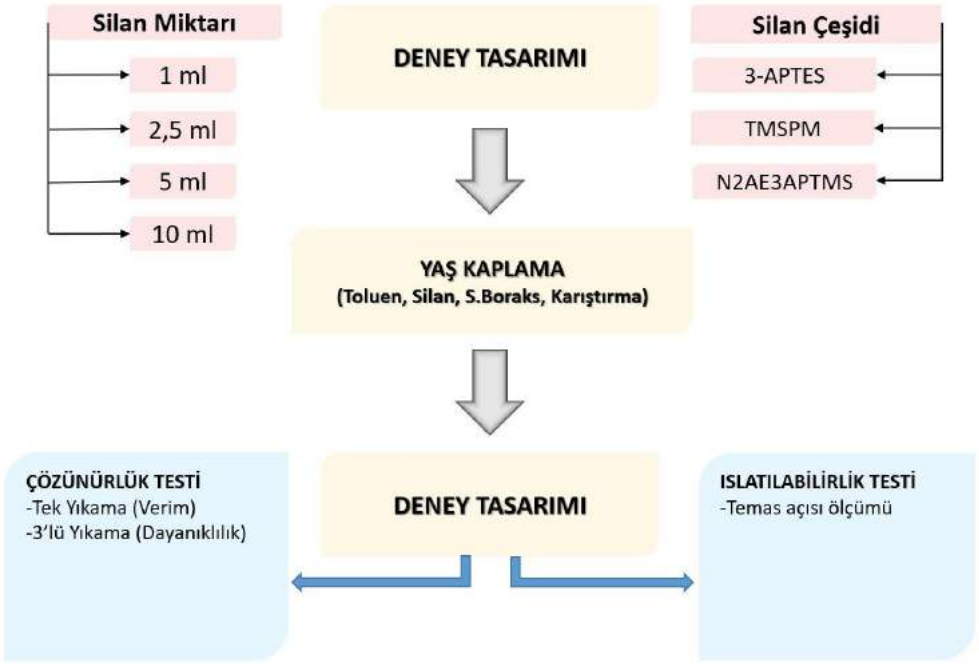
Yaş yöntem ile yüzey modifikasyonu için belirlenen 3 silan türünün sıvı olarak temin edilmesi dolayısıyla solüsyon hazırlama aşamasında işlem kolaylığı açısından bor bileşiklerine hacimce ilave edilmesine ve kaplama işleminde her 10 g bor bileşiğine karşılık olarak 1, 2,5, 5 ve 10 ml konsantrasyonlarda silan kullanımına karar verilmiştir. Kaplama ortamı olarak % 99,5 ve üzeri saflıkta Toluen (CAS No:141-78-6) solventi kullanılmıştır.

Yaş yöntemle kaplama işlemlerinde silan, hammadde ve solventin hangi sıra ile karıştırılacağı ön denemeler neticesinde belirlenmiştir. Bunun için, öncelikle 3-APTES-toluen seyreltisi (1 ml silan/9 ml solvent) hazırlanmış ve 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda karışımda büyük miktarda tortulaşma görülmüştür. Bu nedenle aynı seyrelti 24 saat bekletilmeksizin, solvent ve hammadde manyetik karıştırıcıda karışırken, 15 dakikada bir 1 ml ilave edilerek kaplama denenmiştir. Bu durum 2,5 ml silanın 25 ml seyrelti içerisinde ilave edilmesini gerektirmiştir. Bu da 6 saatten daha fazla (25 defa x 1ml seyrelti x 15dk) bir karıştırma süresi ile sonuçlandığından, kullanılan hammaddenin büyük kısmı bu işlem sırasında çözünmüş, geriye kalan kısmı ise kurutma sonrası kaplama verimi ve ömrünün tayinine yönelik ilk yıkama işleminde tamamen çözünmüştür. Silan maddesinin direkt olarak ilave edilmesi ile daha verimli sonuçlar alındığı için kaplama işleminin solvent içerisine önce silan sonra hammadde eklenerek yapılmasına karar verilmiştir.

Tasarlanan yaş kaplama deney prosedürüne göre (Şekil 1); otomatik pipet yardımı ile deney koşullarında ortam sıcaklığı ve yoğunluğu tayin edilerek 100 ml hacimde alınan toluen beher içerisine dahil edilmiştir. Daha sonra belirlenen konsantrasyonlarda silan ve 10 gr susuz boraks hammaddesi ilave edilerek 750 devir/dakika ile oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır (Şekil 2). Hazırlanan solüsyonların filtrasyonu ile filtre kâğıdı üzerinde kalan tozlar 60°C'de sabit tartıma gelinceye kadar yaklaşık olarak 48-72 saat süre ile kurutmaya tabi tutulmuştur. Sabit tartıma gelen tozlar, ağzı kilitli numune poşetlerine alınarak kaplama başarısının tespiti için karakterize edilmek üzere muhafaza edilmiştir.

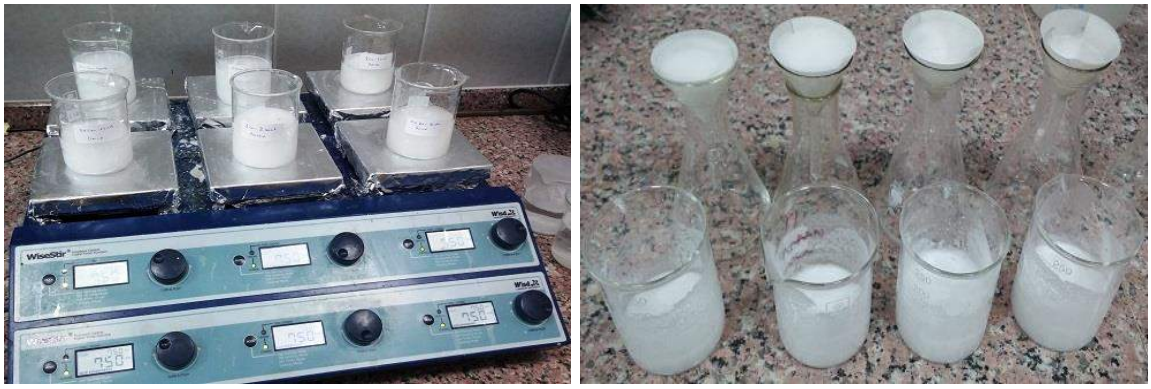
Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasalların bazı özellikleri**.**

Kimyasal Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı	Yoğunluk
		g/mol	(g/cm^3)
Toluen	$C_6H_5CH_3$	92,14	0,867
3-APTES	$C_9H_{23}NO_3Si$	221,37	0,909
TMSPM	$C_{10}H_{20}O_5Si$	248,35	1,045
N2AE-3APTMS	$C_6H_{17}NO_3Si$	179,29	1,01



Şekil 1: Yüzey modifikasyon ve karakterizasyon akım şeması.

Kurutma sonrası elde edilen tozlar üzerinde kaplama başarısının tespiti amacı ile kaplama verimi ve kaplama ömrünün tayini için yıkama işlemlerine tabi tutularak çözünürlük testi yapılmıştır. Bu deneyler sonrasında en iyi kaplama verimi ve ömrü sonuçlarının elde edildiği koşullarda kaplanan susuz boraksın yüzey karakteri (hidrofobiklik/hidrofiliklik) temas açısı ölçümü ile belirlenmiştir.



Şekil 2: Kaplama İşlemi ve sonrasındaki filtreleme işlemi

Kaplama veriminin tespitine yönelik literatürde bahsedilen aktivasyon oranı tespiti testlerindeki (Hu vd., 2011) gibi 100 ml saf su içerisine susuz boraks tozlarından 10'ar gram ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 750 devir/dakikada oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırma sonrası elde edilen solüsyonlar gözenek açıklığı 4-12 mikron aralığındaki (beyaz bant) filtre kâğıdından filtrelenerek suda çözünmemiş tozlar sıvıdan ayrıştırılmıştır (Şekil 2). Bu işlem sonrasında filtre kâğıdı üzerinde kalan tozlar 60 °C'de sabit ağırlığa ulaşıncaya kadar kurutulmuştur. Kaplama veriminin değerlendirmesi için, yüzeyleri modifiye edilmemiş ve edilmiş haliyle susuz boraks tozlarının suda çözünmeyen kısımları tartılmıştır (m_1 ve m_2). Bu tartım neticesinde silan kaplama ile suda çözünmesi engellenen toz miktarı (m_1-m_2), aynı

koşullarda suda çözünebilecek maksimum toz miktarına orantılanarak (m_0) kaplama verimi % olarak Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Kaplama verimi (\%)} = [(m_1 - m_2) / m_0] \times 100 \qquad (1)$$

Kaplama ömrünün tayinine yönelik "üçlü yıkama" olarak adlandırılan deneysel prosedür kaplama verimi tespitine yönelik işlem adımlarının 2 kez daha tekrarlanması ile oluşturulmuştur. Üçlü yıkama sonrası çözünürlük değerlerinin kaplama öncesi duruma göre değişimi ile kaplama maddesinin sulu ortamdaki dayanıklılığı (ömrü) hakkında fikir edinilmiştir. Bu deney için 10 g (m_0) toz numune, 100 ml saf su ile beraber 250 ml'lik beher içerisinde manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca 750 devir/dakika ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından solüsyonlar filtre kâğıdından erlen içerisine süzülmüştür. Her yıkama işlemi sonrasında tozların çözünmeyen kısımları filtre kağıdı ile toplanarak tartılmıştır (m_1, m_2, m_3). Üç yıkama işlemi sonrasında deneye tabi tutulan numunelerin başlangıçtaki toz miktarına göre sudaki % çözünürlük değerleri Eşitlik 2'ye göre hesaplanarak kaplama ömürleri hakkında karşılaştırmalı olarak değerlendirme yapılmıştır.

$$\%\ \text{Çözü}nme = \frac{m_0 - m_{1,2,3}}{m_0} \times 100 \qquad (2)$$

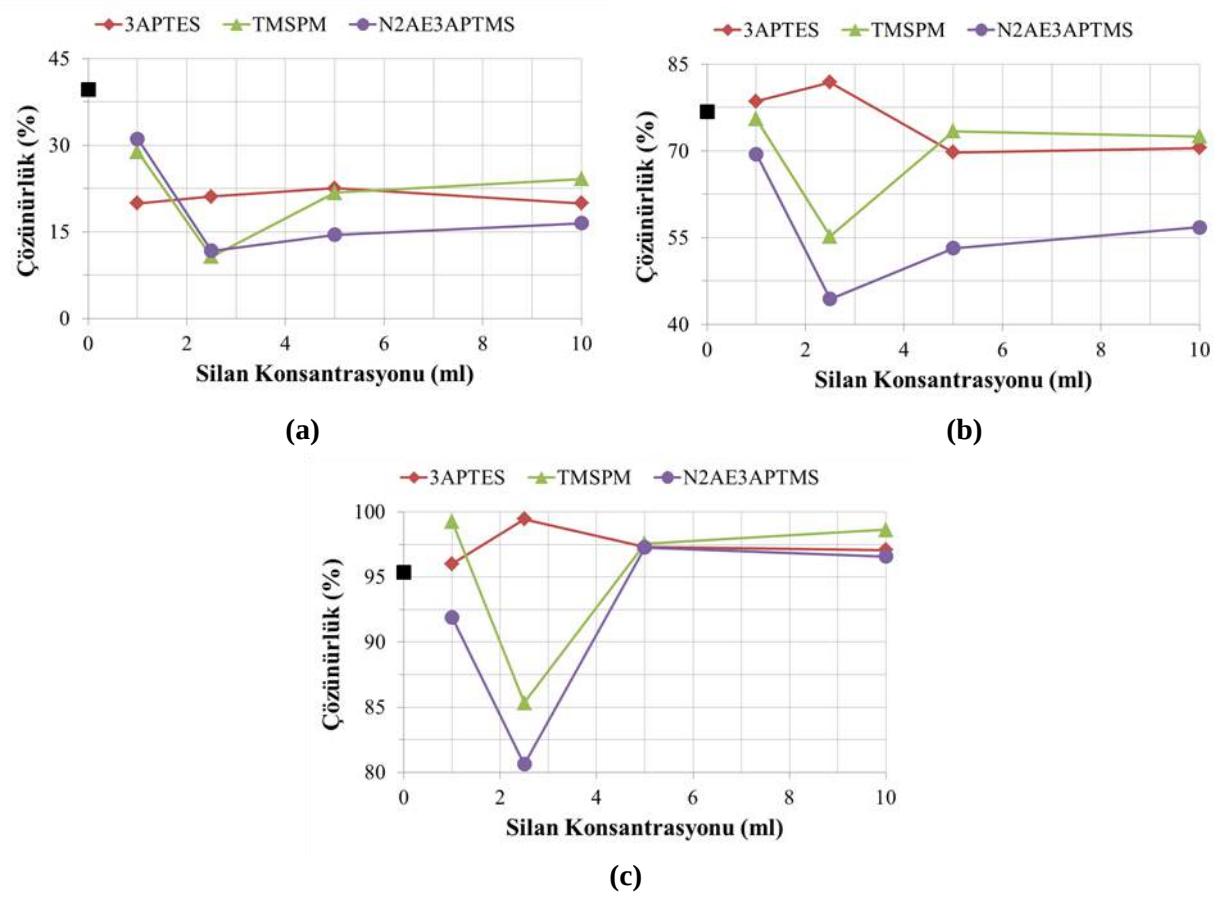
Kaplama verimi ve ömrünün tespitine yönelik testler sonucunda en iyi kaplama başarısının sağlandığı koşullarda hazırlanan tozların yüzey karakteristiği temas açısı ölçümü ile belirlenmiştir. Temas açısı ölçümleri damla yayınım yöntemi ile KSV-Attension marka Theta Lite 101 model optik tensiyometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Damla yayınım yöntemi, hamilton mikro şırınga vasıtasıyla katı yüzeyine damlatılması ve bu damlanın katı yüzeyinde oluşturduğu temas açısının optik kamera ile hassas şekilde görüntüsünün alınması ve akabinde bu görüntü üzerinde dijital goniometre yardımıyla temas açısının ölçülmesi prensibine dayalıdır. Bunun için 1,5 cm çapında ve 0,5 cm yüksekliğinde 10kN yük altında silindir şeklinde tabletler hazırlamıştır. Tek eksenli kuru presleme ile şekillendirilen her seriye ait 3 farklı numune üzerinde saf su ile oda sıcaklığı temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Her seriye ait numuneler üzerinde en az 5 farklı noktadan alınan ölçümlerin ortalaması sonucu bulunan değerlere göre tozların yüzey karakteristikleri değerlendirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Silanlarla kaplanmadan önceki hali ile 1. yıkamada % 40'ı, 2. yıkamada % 75'i ve 3. yıkamada ise % 95'inin çözündüğü tespit edilen ham susuz boraksın, silanlar ile kaplandığında çözünürlük değerlerinin önemli ölçüde azaldığı Şekil 3'deki grafiklerde görülmektedir. 1.yıkama işlemleri ile elde edilen çözünürlük değerlerine göre en yüksek kaplama verimi Eşitlik 1'deki formül ile hesaplandığında 2,5 ml konsantrasyonda TMSPM kodlu silan için yaklaşık % 73 olduğu tespit edilmiştir. Diğer silan türleri için kaplama verimi 10 ml konsantrasyonda 3-APTES için % 50 ve 2,5 ml konsantrasyonda N2AE-3APTMS silanı için yaklaşık % 70 olarak tespit edilmiştir. Dolayısı ile kaplama verimi açısından en iyi sonuçlar TMSPM silanı ile elde edilmiştir.

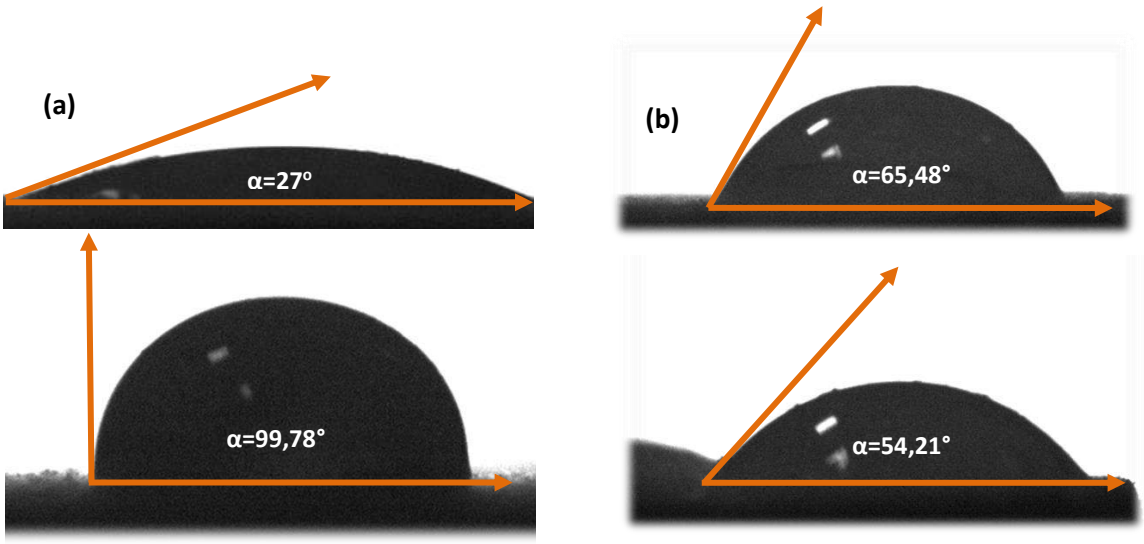
Şekil 3'deki tekrarlayan yıkama işlemleri sonrası çözünürlük sonuçlarına göre, 3-APTES silanının 1. Yıkama işlemi sonrasında etkinliğini yitirdiği, TMSPM silanının 2,5 ml konsantrasyon dışındaki diğer konsantrasyonlarda yine 1.yıkama sonrası etkinliğini yitirdiği, N2AE-3APTMS silanının ise 2.yıkama işleminde bile etkinliğini koruduğu görülmüştür.

Dolayısı ile kaplama ömrü açısından en iyi dayanıklılığa sahip silan kaplama türünün N2AE-3APTMS olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3: Silan konsantrasyonlarına göre (a) 1. yıkama, (b) 2. yıkama ve (c) 3. yıkama sonucu çözünürlük değerleri.

Şekil 4'de toluen ortamında 2,5 ml konsantrasyonda her üç silan türü ile kaplanmış ve kaplanmamış susuz boraks tozlarının temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre kaplanmamış halde su ile 27° temas açısı değeri veren susuz boraksın 3APTES, TMSPM ve N2AE-3APTMS ile kaplandığında sırasıyla yaklaşık 65°, 99° ve 54°'lik temas açısı yaptığı



tespit edilmiştir.

Şekil 4: (a) İşlem görmemiş ve toluen ortamında 2,5 ml (b) 3-APTES, (c) TMSPM ve (d) N2AE-3APTMS ile yüzeyi modifiye edilmiş susuz boraksın temas açısı görüntüleri.

Temas açısı sonuçlarından 3APTES ve N2AE-3APTMS silanları ile tamamen hidrofobik bir yüzeye sahip susuz boraks yüzeyleri elde edilememiş olsa da TMSPM silanı ile tamamen hidrofobik karakterde yüzeyler elde edilmiştir.

Kaplama verimi açısından en iyi sonuçları veren TMSPM silanı temas açısı bakımından da en iyi değerleri sağlamıştır. Bu bulgu deney sonuçlarının uyumluluğunu göstermiştir. Sonuç olarak TMSPM silanı ile yüzeyi hidrofobik karakterde ve suda çözünürlüğü önemli ölçüde azaltılmış susuz boraks tozlarının elde edilebileceği anlaşılmıştır.

(c) (d)

SONUÇLAR

Hidrofilik özelliğinden dolayı sulu ortamda önemli miktarda çözünürlük gösteren susuz boraks tozları çeşitli silan kimyasalları ile uygun konsantrasyon ve kaplama ortamlarında yüzey özelliklerinin değiştirilebilme imkanları üzerine bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen bulgular, susuz boraks tozlarının yüzey özelliklerinin silan türü ve konsantrasyonuna bağlı olarak farklı davranışlar sergilediğini göstermiştir. Susuz boraksın sulu ortamdaki yaklaşık % 40 oranındaki çözünürlüğün, 2,5 ml konsantrasyonda TMSPM kodlu silan ile kaplandığında % 73'lik bir kaplama verimi ile % 10 seviyelerine azaldığı tespit edilmiştir. Kaplama verimi açısından TMSPM silanı en iyi değerleri sağlamış olsa da kaplama dayanımı açısından 3.yıkama işlemi sonrasında etkinliğini önemli ölçüde kaybetmiştir. Ayrıca TMSPM silanı ile diğer silanlara kıyasla tamamen hidrofobik karakterde susuz boraks yüzeyleri elde edilmiştir. Sonuç olarak TMSPM silanı ile yüzeyi hidrofobik karakterde ve suda çok az miktarda çözünen susuz boraks tozlarının elde edilebileceği anlaşılmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 214M190 numaralı proje ile desteklenmiştir. Destek ve yardımlardan dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Akpınar S., Sır ve Emaye ders notları, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyon, 2015

Ansari M.N.M., Ismail, H. 2009. "The effect of silane coupling agent on mechanical properties of feldspar filled polypropylene composites", Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 28, No. 24, 3049–3060.

Demirbaş, Ö., Alkan, M., Doğan, M., Turhan, Y., Namlı, H., Turan, P. 2007. "Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane", Journal of Hazardous Materials, 149, 650–656.

Hu, Y., Xiong, P., Yang, X. 2011. "Synthesis and Characterization of Surface-Modified Tourmaline with Aluminic Ester", IEIT Journal of Adaptive & Dynamic Computing 1(3), 6–11.

Kang, J.S., Yu, C.L., Zhang, F.A. 2009. “Effect of silane modified SiO2 particles on poly(MMA-HEMA) soap free emulsion polymerization”, Iranian Polymer Journal, 12(12), 927–935.

Materne, T., Buyl, F., Witucki, G.L. 2005. “Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives”, 9th Congresso Internacional de Tintas-ABRAFATI 2005, September 14–16, 2005, Sao Paulo, Brazil.

Otles, M.S. 2008. “Modification of surface properties of biopowders by dry particle coating”, PhD Thesis, Université de Toulouse, INPT.

Tao, Q., Su, L., Frost, L., Zhang, D., Chen, M., Shen, W., He, H. 2014. “Silylation of mechanically ground kaolinite”, Clay Minerals, 49, 559–568.

Witucki G.L. 1993. “A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes”, J. of Coatings Technology, 65(822), 57–60.

Yoshihara, I., Pieper, W. 1999. “Hybridization technology for surface modification of powders without binders”, Swiss Pharma 6, 21.

Yusoff, S.M., Ahmad, M.S.B., Akil, H.M., Ariffin, K.S., Ariffin, A. 2010. “Contact angle of untreated-treated kaolin and its correlation with the mechanical properties of PP–kaolin composites”, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 29(23), 3442–3449.

Zhang, D., Wang, J., Wen, S., Wang, P., Yin, C., Du, Z. 2015. “Preparation of silica powder in epoxy resin wear-resistant coating”, Advances in Materials Physics and Chemistry, 5, 60–66.

Kevlar ve Bor Elyaf Malzemelerinin Kask Modellemesi ile Balistik Davranışlarının Ansys Programı ile İncelenmesi

Investigation of Ballistic Behaviours of Kevlar and Boron Fiber on Helmet Design by Ansys

Bilal Demirel[1*], Ercan Şenyiğit[2], Alparslan Can Öztürk[1], Nihat Burhan İnaner[1], Seher Sena Şahin[1], Fatih Akkurt[3]

[1*]Erciyes University, Material Science and Engineering, 3809 Kayseri, Turkey (bilaldemirel@erciyes.edu.tr)
[2]Erciyes University, Industrial Engineering, Kayseri, TÜRKİYE (senyigit@erciyes.edu.tr)
[3]National Boron Research Institute, Ankara, Turkey (fatih@boren.gov.tr)

ÖZET

İnsanoğlu geçmişten günümüze kadar günlük hayatta ve savaş alanında kendilerini korunma ihtiyacı hissetmişler ve bu ihtiyaçlarının sonucu doğrultusunda daha iyi korumayı sağlayacak malzemeleri elde edebilmek sebebiyle arayış içinde olmuşlardır. Yeni arayışlar ve alternatif malzeme bulma balistik malzeme kavramının gelişmesinde ve tasarlanan ürünlerin istenilen ihtiyaçları karşılayıp karşılamadıklarının kontrolü daha fazla önem kazanmıştır. Balistik korumanın test edilmesi için uluslararası alanda geçerlilik görmüş analizler yapılmış ve çalışmalar sonucunda daha mukavemetli, şık tasarımlı teknolojik balistik kask elde edilmesi amaçlanmıştır. Balistik kaskta gerçekleşen en büyük sorunlardan bazıları delinme, fiber kopması, matris kırılması ve delaminasyondur. Kullanım alanına bağlı olarak balistik kaskta meydana gelen sorunların başında akaskın koruyucu katmanının delinmesi sonucu meydana gelen olaylardır. Tabakalı olarak tercih edilen koruyucu kompozit fiberler darbe dayanımının artmasında etkin rol oynamaktadır. [1]

AHP ve SAW sonuçlarından elde edilen bilgiler doğrultusunda en ideal ve en uygun malzemeler seçiminde Kevlar ve Bor elyaf sonucuna varılmıştır. Balistik kaskta bor elyaf koruyucu katman olarak tercih edilmiş ve dayanımın fazla olmasıyla sağlanacak avantajların getirdiği ağırlık ve maliyet gibi dezavantajlar iki alternatif seçimi sonucunda en az hataya indirgeyip en ideal sonuç elde edilmesi amaçlanmaktadır.[2]

ABSTRACT

Mankind has felt the need to protect themselves from the past to the present in daily life and on the battle field, and they have been seeking to obtain materials that will provide better protection in the direction of these needs. New searches and finding alternative materials have become more important in the development of the concept of ballistic material and the control of the designed products. For the testing of ballistic protection, internationally valid analyses were performed and it was aimed to obtain a technically advanced, low cost technical ballistic helmet with a more durable design. Some of the biggest problems in ballistic helmet are puncture, fiber breakage, matrix breakage and delamination. Depending on the area of use, the ballistic helmet is one of the problems that occur as a result of the puncture of the protective layer of the helmet. The preferred protective composite fibres play an important role in increasing the impact strength.

According to the information obtained from AHP and SAW results, Kevlar and Boron were found to be the most suitable materials. The ballistic helmet is preferred as a protective layer

and the disadvantage is that it is possible to achieve the most ideal results by reducing the weight and cost of the advantages such as weight and cost.

GİRİŞ

AHP ve SAW yöntemleri ile birlikte en uygun malzeme seçimi matematiksel modelleme ile yapılmıştır**.** AHP ve SAW sonuçlarından elde edilen bilgiler doğrultusunda en ideal ve en uygun malzemeler seçiminde Kevlar ve Bor elyaf sonucuna varılmıştır. Balistik kaskta bor elyaf koruyucu katman olarak tercih edilmiş ve dayanımın fazla olmasıyla sağlanacak avantajların getirdiği ağırlık ve maliyet gibi dezavantajlar iki alternatif seçimi sonucunda en az hataya indirgeyip en ideal sonuç elde edilmesi amaçlanmaktadır.[2]

Balistik malzemeler de dayanıklılığın arttırılması için malzemede kalınlık parametreleri arttırılmaktadır, arttırılan bu parametreler ile birlikte malzemede ağırlık ön plana çıkmakta ve bu durum balistik malzemeyi kullanan personel tarafından bir çok zorluğu beraberinde getirmektedir. Yapılan bu Ansys modellemesi ile kalınlık parametresi en aza indirilmeye çalışılmış bunun yanında ağırlık parametresi de azalıcak ve dayanımın daha iyi durumlara getirilmesi amaçlanmıştır.

YÖNTEMLER

Bu çalışmada malzeme seçimi için AHP-SAW yöntemleri ve seçilen malzemelerin sonlu elemanlar yöntemi ile analizi ANSYS 16.2 programı kullanılarak yapılmıştır.
AHP yönteminde balistik malzemeler için kullanılan kritik kompozit malzemeler seçilmiştir. Malzemeler sırasıyla şöyledir; aramid fiber, karbon fiber, ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMW-PE) malzemeleridir. Bazı fiberler şirketlerin patentlerinde olduklarından dolayı şirketlerin verdiği isimler ile anılmaktadır. Dupont firmasının aramid elyaflardan ürettiği Kevlar malzemesi, Dyneema SK-60 malzemesi ise Allied Signal firmaları tarafından üretilmiştir. Aynı şekilde Spectra-1000 malzemesi de plastik malzemelerin fiber olarak üretilmesi ile elde edilir malzeme adının yanındaki 1000 sayısı malzemenin kalitesini mukavemetini bize göstermektedir.[3]

AHP yönteminde malzemeler belirlendikten sonra kriterler belirlenmiştir. Balistik malzemeler için istenen özellikler ayrıca imal edilebilirliği, maliyeti de göz önünde bulundurularak matris tablosu oluşturulmuştur.

Tablo 1. Balistik malzeme için belirlenen kriterler

Ölçütler	İmalat	Maliyet	Termal Direnç	Balistik	Mukavemet
İmalat	1	1/4	1/3	1/9	1/7
Maliyet	4	1	2	1/6	1/5
Korozyon Direnci	3	1/2	1	1/7	1/5
Balistik	9	6	3	1	3
Mukavemet	7	5	5	1/3	1
Toplam	24,00	12,75	11,33	1,75	4,54

Tablo 1’ de görüleceği üzere göz önüne alınan kriterler doğrultusunda doğru malzeme seçimi için 5 ayrı matris oluşturulmuş ve her bir malzemenin ayrı kriterler için katsayıları 1’den 9‘a kadar belirlenmiştir. Kararsız kalınan noktalar için çift sayılar kullanılmıştır.
5 ayrı kriter için her malzemenin matris hesaplamaları yapılmıştır. En son çıkan sonuçlar doğrultusunda bor fiber malzemesi diğer malzemelere göre üstünlük sağlamıştır.

Tablo 2. AHP yöntemi ile elde edilen karar matrisi

Spectra-1000	0,113200
Kevlar-149	0,151200
Boron Fiber	0,295100
Karbon Fiber	0,211200
Dyneema-Sk60	0,098500

AHP yöntemine göre en son çıkan değerler doğrultusunda Bor Fiber malzemesi en yüksek değere sahip olandır. İkinci en yüksek değere sahip olan malzeme ise karbon fiber olarak gözükmektedir. Yapılacak olan kask tasarımını tamamen bor fiberden elde etmek maliyeti daha da arttıracağından dolayı ikinci alternatif malzeme için AHP yöntemi üzerinden SAW yöntemi ile devam edilmiştir.

Tablo 3. SAW yöntemi için analiz edilen malzemelerin CES'ten alınan kriter değerleri

Ölçütler	Maliyet (Tl)	İmalat	Termal Direnç	Balistik(Gpa)	Mukavemet
Spectra	1000,00	550,00	150,00	135,00	3,47
Kevlar	700,00	700,00	300,00	190,00	3,45
Boron Fiber	2000,00	200,00	570,00	405,00	4,00
Karbon Fiber	500,00	900,00	580,00	245,00	4,80
Dyneema Sk60	1300,00	350,00	150,00	130,00	3,50

SAW yöntemi için malzeme kriter değerleri güncel olarak CES Edupack programı kullanılmıştır. Kullanılan değerler ile ikinci bir matris hesabıyla alternatif malzeme seçimi yapılmıştır. Çıkan sonuçlar aşağıdaki gibidir.

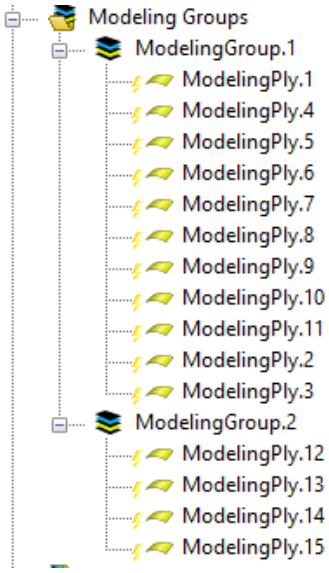
Tablo 4. SAW yöntemi ile elde edilen karar matrisi

Spectra	0,457224928
Kevlar	0,803604545
Boron Fiber	0,849654268
Karbon Fiber	0,547363037
Dyneema Sk60	0,449083785

SAW yönteminde ise yeniden en yüksek değerlerde Bor fibere ulaşılmıştır. Çalışma neticesinde ilk kullanılabilecek malzeme bor fiber olarak seçilmiş ikincisi ise günümüzde yaygın kullanımı bulunan kevlar malzemesi olmuştur. Fakat kevlar malzemesinin ucuz ve kolay bulunabilir olması bor fiber malzemesinin ise pahalı ve bulunabilirliğinin az olması malzeme kullanımında en yüksek tasarruflu ve en dayanıklı ürünü çıkarmamıza yol açmıştır. Kevlar malzemesinin günümüzde balistik malzemeler için kullanıldığı bilinmektedir.[4] Kevlar malzemesinin balistik için bir araya getirildiğinde toplam ağırlığın çok fazla olması sebebiyle yapılan tasarım ve elde edilen test sonuçlarında; Kevlar malzemesinin katmanlarını azaltıp, daha az bor fiber ile aynı dayanım ve balistik direncin elde edilmesi amaçlanmıştır.
Malzeme seçimleri yapıldıktan sonra kask tasarımı SolidWorks programı kullanılarak yapılmıştır. Tasarım kabuk biçim de yapılarak ANSYS programına aktarılmıştır.

ANSYS programında Composite PrepPost (ACP) ve çarpışma analiz modülleri kullanılmıştır. ACP yöntemi ile tasarlanan şekildende görüleceği üzere toplam 11 katman kevlar malzemesi

kullanılmıştır. Bu kevlar malzemelerinin üstüne sadece 4 katman bor fiber atılmıştır. Serim açıları 0°, 90°, -90° dereceleri kullanılarak atılmıştır. Toplamda 15 katman ile 6,9 mm kalınlığında kask elde edilmiştir.



Şekil 1. ANSYS ACP yöntemi ile tasarlanan katmanlar

Normal şartlarda kask kalınlığının artması ile malzemede ki hissedilir ağırlık artışı bor elyafın sadece 4 katman atılması ile hafifletilmiş ve sağlamlığın da ciddi oranda artması beklenmektedir.

Balistik olaylarda kullanılan malzemeler genellikle Aramid (Kevlar), yüksek molekülü ağırlıklı polietilen (Spectra, Dyneema) gibi mukavemeti oldukça yüksek lifler kullanılmaktadır. Bu liflerin kullanım amaçları ve özellikleri gereğince ani darbelere karşı yüksek mukavemet göstermeleri, elastiklik modülünün düşük olması gelen mermileri durdurmak için yeterli seviyededir. Fakat bu lifler sadece tek başlarına ani darbeleri durduramazlar ve bu yüzden balistik kasklarda kompozit malzemelerin serilme açıları katmanları büyük önem arz etmektedir.

Balistik kaskların performansı günümüzde iyi derecededir fakat konfor ve ağırlık bakımından iyi değildir ve bu durum operasyonlar da görev yapmakta olan askeri personellerin performansını çok etkilemektedir. Bu yüzden son zamanlar da seramik-metal kompozit yapıların kullanılması gündeme çok sık gelmektedir.[4]

Bu çalışmada Balistik Kask'ın hem olabildiğince hafif hem de olabildiğince sağlam olması amaçlanmıştır. Bu yüzden hali hazırda kullanılan balistik kasklar incelendiğinde Kevlar malzemesinin katmanlarının fazla olduğu bununda hem ağırlık hem de konfor açısından kaskı kullanan personel için rahatsızlık verdiği görülmüştür. Bor elyafların mukavemet özellikleri incelendiğinde, mukavemet değerlerinin oldukça yüksek olduğu ve yoğun olduğu görülmektedir.Çarpışma analizlerinde mermi hızları standartlara yakın olarak 450 m/s olarak alınmıştır. Normalde koruyucu olarak kullanılan balistik malzemelerde 12 mm olan kalınlık, tasarımlar sonucu 6,9 mm'ye kadar düşürülmüş ve bu kalınlıkta en yüksek 0,7-0,8 mm deformasyon tespit edilmiştir.[4]

BULGULAR VE TARTIŞMA

Balistik darbe esnasında insan vücudunu yaralanmalara karşı korumak amacıyla dizayn edilen yelek, miğfer gibi koruma genellikle yüksek dayanımlı polimer esaslı fiberler kullanılarak üretilirler. Balistik darbeye karşı en önemli özellikler çarpan cismin koruyucu ekipmanı delip

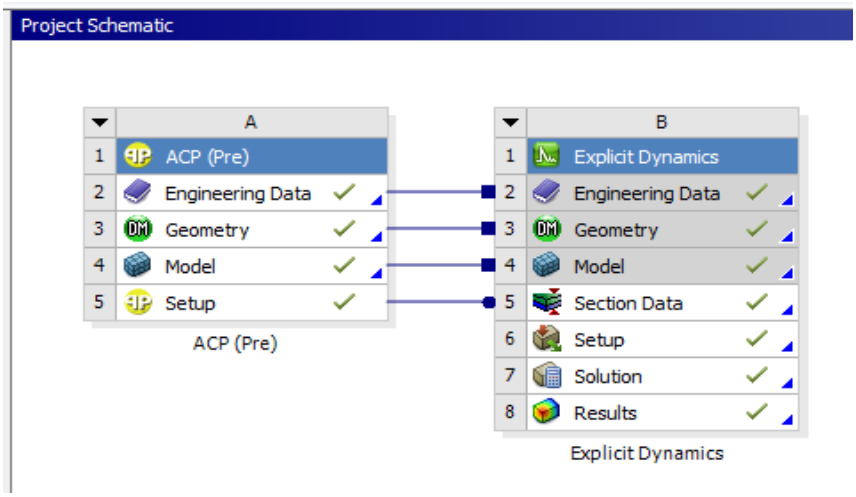
geçmemesidir. Balistik koruma çeşitli büyüklükte, hızda ve şekilde son teknoloji silah, mermi ve şarapnellere karşı vücut ve başın korunmasını kapsamakta olup askeri tekstiller için gerekli fonksiyonel özelliklerden birisidir.[1,5]

Günümüzde balistik malzemeler için kullanılan malzemeler Kevlar (Aramid fiber), Spectra fiber (UHMWPE), Karbon fiber'dir. Bu malzemelerin özelliklerine bakıldığında Kevlar malzemesinin Young Modülü 190 GPa, Spectra fiber için 135 GPa ve karbon fiber için 228 GPa'dır. Bu malzemelerin Young modülleri Bor fiber ile kıyaslandığı zaman oldukça düşüktür. Bor fiberin Young modülü 405 GPa'dır. Bor fiber diğer kompozit malzemelerin Young modüllerine göre de daha avantajlıdır. Bor fiberin bu avantajının yanında maliyetinin yüksek ve imal edilebilirliğinin zor olması, ilgili kişileri balistik malzemelerde diğer fiberlerin kullanılmasına sevk etmiştir.[1]

Bu bulguların sonucunda katmanları çok fazla olan Kevlar malzemesi ağırlığı oldukça arttırmaktadır ve kaskı kullanan kişide rahatsızlığa neden olmaktadır. Bu çalışmanın amacı daha konforlu ve hafif aynı zamanda dayanıklı bir balistik kask ortaya koymaktır. Kevlar malzemesinin katmanlarını azaltıp üstüne bor malzemesi 0/90 dereceleri ile serilmiştir.
Çarpışma analizinde mermi hızları standartlara yakın olarak 450 m/s olarak alınmıştır. Normalde koruyucu olarak kullanılan balistik malzemelerde 12 mm olan kalınlık tasarımlar sonucu 6,9 mm'ye kadar düşürülmüş ve bu kalınlıkta en yüksek 0,7-0,8 mm deformasyon tespit edilmiştir.[4]

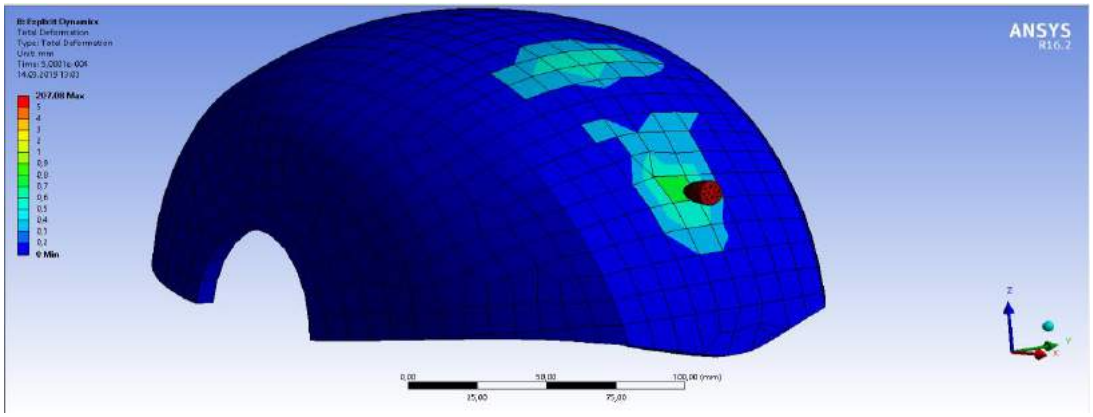
SONUÇLAR

Analize geçmeden önce ACP modülü ile serilen kompozit malzemeler şekilde de görüleceği üzere Explicit Dynamics modülü ile birleştirilmiştir. Bu adımdan sonra çarpışma analizi için gerekli veriler girilmiştir.



Şekil 2. ACP modülü ile Explicit Dynamics modülünün birleştirilmesi

Sonuçlar için mesh sayısı standart olarak belirlenmiştir. Mesh, mermi hızı ve sınır şartları girildikten sonra analiz çözümü yapılmıştır.



Şekil 3. Kask modelinin meshlenmesi

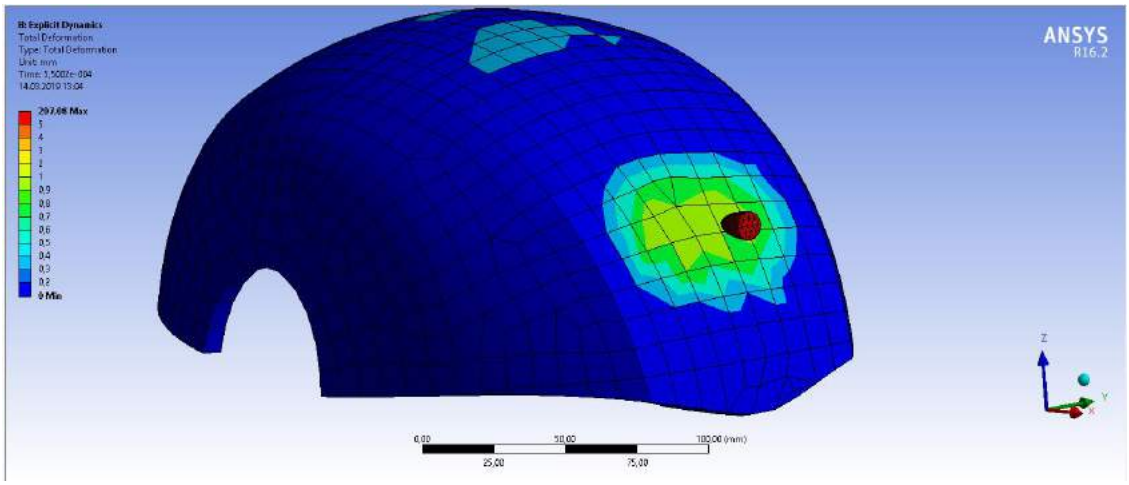
Çarpma testine tabi tutulan modelin 5 x10^{-4} saniyedeki deformasyonu şekil 4' de görüldüğü gibidir. En yüksek deformasyon 0,7 - 0,9 mm değerleri arasındadır. Darbe enerjinin tamamen sönümlenememesinden kaynaklanan üst bölgelerdeki deformasyon 0,4-0,6mm arasındadır. Balistik malzeme davranışlarına bakıldığında 1-2 m arasındaki mesafelerden balistik malzemeye gönderilen mermi kullanılan kompozit malzemelerin serim açıları ve katmanlarına göre malzeme deformasyonunu 44 mm'ye kadar artırmaktadır fakat balistik malzemeyi tamamen delememektedir (Tablo5).

Tablo 5. Deneysel balistik test sonuçları

Test Panel Kalınlığı(mm)	Metrekare Ağırlığı(kg/m^2)	600 m/s	700m/s	800m/s	900m/s
4,2	4	…	…	…	A/A
11	10,5	A/A	A/A	A/A	A/A
15	13,7	…	P/P	P/P	A/A
22	21	E/E	E/E	E/E	E/E
32	31	E/E	E/E	E/E	E/E

E: engelleme, P: Penetrasyon, A: Aşırı penetrasyon,

Saniyeler ilerledikçe kasktaki deformasyon da renk skalasına göre artış gözükmektedir. 5,5x10^{-4} saniyesindeki kask deformasyonu artık 1 mm'ye yakınlaşmaktadır. Merkezdeki 1 mm'lik deformasyon çevresine yayılarak ve azalarak deformasyon oluşturmuştur ve kask etrafında deformasyon hemen hemen yok gibidir.



Şekil 4. Çarpma testine tabi tutulan kasta oluşan deformasyon

Maliyetin düşürülmesi amacıyla Kevlar malzemesinin katmanlarında tasarrufa gidilmiş ve daha az Kevlar ve Bor elyaf katmanları ile en az deformasyonlu balistik kask tasarlanmıştır. Balistik malzemelerin deformasyonları bu çalışmada analizleri gerçekleştirilen balistik kask ile kıyaslandığında çok fazla deformasyon meydana gelmemiştir. Bununla birlikte üretilecek olan prototipler üzerine yapılacak testler neticesinde elde edilen verilere göre gerçek kıyaslamalar yapılabilecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın konusunun belirlenmesinde ve hazırlanma sürecinin her aşamasında değerli bilgilerini ve zamanını bizlerden esirgemeyerek her fırsatta çalışmamızla yakından ilgilenen, eleştirileriyle yol gösteren danışman hocamız Doç. Dr. Bilal DEMİREL'e, analizi yapmamız da bilgileriyle ve tecrübeleriyle bize yol gösteren Dr. Oetker firmasında Makine mühendisi olan Kaan VATANSEVER'e teşekkür ve minnetimizi özellikle belirtmek istiyoruz.

KAYNAKLAR

1) Bozdoğan, F., Üngün, S., Temel, E., Mengüç G. S., Balistik Koruma Amaçlı Kullanılan Tekstil Materyalleri, Özellikleri ve Balistik Performans Testleri, Tekstil ve Mühendis, 22 84-103, 2015.
2) Cerit, A. A., Partikül ve fiber takviyeli alüminyum matrisli kompozitin balistik performansının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
3) Yavaş, M. O., Hafif Silahlara Karşı Bireysel Savunma Amaçlı Kompozit Malzeme Tasarımı ve Balistik Dayanımı, Yüksek lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.

4) Turan, M., Tabakalı Kompozit Malzemelerde Yüksek Hızlı Darbe Hasarı, Mühendis ve Makina, 48 3-8, 2007.
5) Balistik Lifler (Part 1)-Ahmet ÇAY, Gamze SÜPÜREN, Z. Evrim KANAT, Tülay GÜLÜMSER, Işık TARAKÇIOĞLU- TÜBİTAK Tekstil Araştırma Merkezi*- Ege Ü. Emel Akın MYO*- Ege Ü. Tekstil Mühendisliği*-Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi, 4 232-236, 2007

Bor Nitrür: Üretimi ve Uygulamalardaki Son Gelişmeler

Boron Nitride: Production and Recent Progress in New Applications

Nuran Ay[1], Gökçe Mehmet Ay[2] and Yapıncak Göncü[3]

[1]Eskişehir Teknik Üniversitesi (nay@eskisehir.edu.tr),
[2]Eskişehir Osmangazi Üniversitesi(gmehmetay@gmail.com),
[3]BORTEK Inc.(ygoncu@gmail.com)

ÖZET

Bor nitrür (BN) sentetik bir malzeme olup günümüzde ticari olarak hekzagonal ve kübik kristal yapılarda kullanılmaktadır. Bor nitrür kristal yapılarına bağlı olarak, farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Kübik bor nitrür (cBN) elmastan sonra bilinen ikinci en sert malzemedir ve günümüzde, üstün ısıl kararlılık ve kimyasal inertlik nedeniyle elmas bazlı aletlerin yerine geçen talaşlı üretimde kesme ve delme işlemlerinde kullanılmaktadır. Hekzagonal bor nitrür (hBN) iyi bir katı yağlayıcı, kimyasal olarak inert, biyouyumlu, yüksek ısıl iletkenliğe ve iyi bir ısıl şok direncine sahip çok iyi bir elektrik izolatörüdür. Sahip olduğu eşsiz özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda (metalizing, metal endüstrisi, uzay sanayi, kozmetik ürünler, otomotiv endüstrisi, yüksek sıcaklık fırınları, ısıl yönetim, vb.) kullanılmaktadır. Son yıllarda inovatif uygulama alanlarında nanopartikül, nano levha, nanotüp, vb yapılardaki hBN biomarkır ve biosensör teknolojilerinde, ilaç taşıma sistemlerinde, biyolojik ve tıp alanlarına kadar kullanımıyla ilgili yoğun çalışılmaktadır. Gelecekte, hBN farklı uygulamalar için aranan bir malzeme olacaktır.

Anahtar kelimeler: Bor nitrür, Nano malzemeler, Yeni uygulamalar, Özellikler

ABSTRACT

Boron nitride (BN) is a synthetic material, and nowadays there are hexagonal and cubic crystal structure for commercial purpose. Based on their crystalline structures, boron nitrides show different physical and chemical properties. Cubic boron nitride (cBN) is the second hardest known materials after diamond, due to superior thermal stability and chemical inertness, it substitutes diamond and is used in cutting and boring tools. Hexagonal boron nitride (hBN) is excellent solid lubricant, chemically inert, biocompatible and a very good electrical insulator with high thermal conductivity and good thermal shock resistance. Because of unique properties, it has been utilized in a number of applications (metallization, the metal industry, space industry, cosmetics, the automotive industry, high-temperature furnaces, thermal management, etc.). In recent years, intense studies have been conducted on innovative applications like hBN biomarker, biosensor, drug delivery systems, biological and medical applications that utilize nanoparticles, nanotubes, nanosheets etc. forms. In future, hBN will be a right material for different applications.

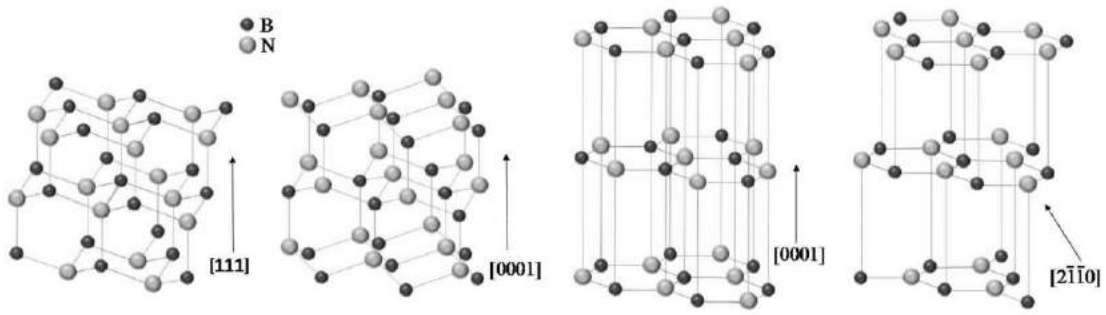
Keywords: Boron nitride, Nanomaterials, New applications, Properties

GİRİŞ

Bor Nitrür (BN) periyodik tabloda karbona komşu olan bor ve azot elementlerinin 1:1 bileşik oluşturması ile elde edilen sentetik bir malzemedir. BN düşük yoğunluk, düşük dielektrik sabiti, yüksek ısıl iletkenlik, mükemmel kimyasal kararlılık ve ısıl dayanımı gibi sahip olduğu kendine

özgü fiziksel ve kimyasal özellikler nedeni ile elektronik, optik ve mekanik uygulamalarda kullanılmaktadır (Shi, 2004;Lian, 2009). İlk olarak İngiliz kimyacı W.H.Balmain tarafından 1842 yılında sentezlenmiştir. 1957'de R.H.Wentorf General Elektrik araştırma laboratuvarında kübik bor nitrürü keşfetmiş ve ona Borozan adını vermiştir. Daha sonraki yıllarda US Carborundum ve Union Karbür firmaları endüstriyel ölçekte bor nitrür tozu hazırlamayı ve şekillendirmeyi başarmışlardır (Izyumskaya, 2017). Endüstride yüksek üretim maliyeti nedeniyle 1990'lara kadar kullanılamamıştır. Doğada kayaç olarak bulunmamasına rağmen 2009'da Tibet'in güneyinde yerin derinliklerinde kromca zengin kayaların içinde Qingsongite adını verilen cBN mineralinin bulunduğu bildirilmiştir (Dobrzhinetskaya, 2014).

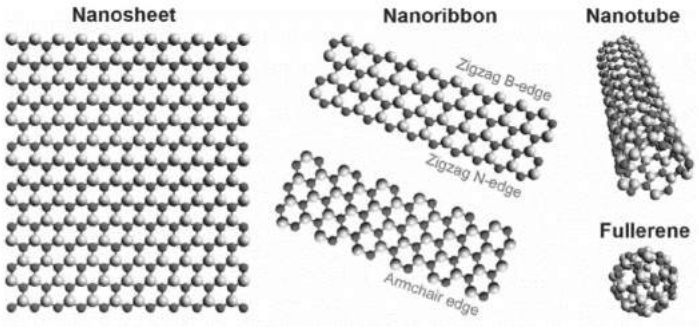
Bor nitrürün kristal yapıları, yüksek sıcaklık ve basınç şartları altında elde edilen sıkı paket kübik yapıdaki kübik bor nitrür (cBN), yüksek basınç altında sentezlenen würtzit yapısındaki sıkı paket würtzitik bor nitrür (wBN), hekzagonal bor nitrür (hBN), ve rombohedral bor nitrür (rBN)'dir (Mirkarimi, 1997). Bunlara ek olarak pirolitik bor nitrür (pBN), explosive bor nitrür (eBN), hekzagonal bazal düzlemlerin rastgele c ekseni boyunca dizildiği amorf bor nitrür (aBN) ve kısmi kristalleşmiş turbostratik BN (tBN) vardır. 800GPa üzeri basınçlarda teorik olarak var olduğu hesaplanan kaya tuzu fazı (rsBN) ise henüz deneysel olarak yapıldığı belirtilmemektedir (Lian, 2009). Bor nitrürün kristal formları içerisinde bugün için yalnızca cBN ve hBN'nin mühendislik uygulamaları bulunmaktadır. Şekil 1'de BN polimorflarına ait kristal yapılar verilmiştir.



a) Kübik BN b) Würtzitik BN c) Hexagonal BN d) Rhombohedral BN

Şekil 1. BN polimorflarının kristal yapıları (Izyumskaya, 2017).

hBN tabakaları ayrılarak iki boyutlu (2D) nano tabakalar(BNNS), 2D farklı uzunlukta fakat genişliği küçük olan nanoribonlar, iki boyutlu hBN kristallerinden boyutsuz (0D) BN fullerenler, nanotabakaların yuvarlanmasıyla bir boyutlu (1D) nanotüpler, nanoteller, nanofiberler ve nanorodlar gibi hBN'ün çeşitli nano morfolojili yapıları da üretilmiştir (Şekil 2).



Şekil.2. 2D, 1D ve 0D BN nano yapıların yapısal modelleri. 2D yapılı bir nanotabaka veya nanoribonun kenarı, zikzak (kenarlarda B veya N) veya iki kollu (armchair) (kenarlarda BN çift olarak) olabilir. 1D yapıda nanotüp ve 0D yapıda fullerene yapıları (Pakdel, 2014).

Yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığı ile metaller, camlar ve cüruflarca ıslatılmama özelliği birleşince hBN, metalürjide pek çok uygulamada (krozelerde, sıvı metal taşıyan borularda, nozullarda, contalarda, kalıp ayırma boyalarında, vb.) kullanılmaktadır (Lipp, 1989;Eichler, 2008) Kozmetik sektöründe hBN'ün kullanım amacı yağlayıcılık ve optik difüzör olarak görev yapmasıdır. Kristal yapısı nedeni ile ipeksi ve pürüzsüz bir his oluşturarak ciltte iyi kayma ve uzun süre ciltte kalma özelliği verecek mükemmel yapışma özelliğine sahiptir. Yağlayıcı özelliği ile sıkılaştırmayı kolaylaştırır ve birçok makyaj temizleyicisi ile kolayca ciltten uzaklaştırılabilir. hBN aşırı yağı emerek ciltte pigment dağılımını eşitler. Bu özellikleriyle, kozmetik ürünler içerisinde, fondöten, göz farı, allık, bronzlaştırıcı, ruj olarak 643 kozmetik formülasyonunun içerisinde yer almaktadır (Fiume, 2015).

cBN, elmastan sonra bilinen en sert malzemedir, bu özelliği ile aşındırıcı veya kesme aleti olarak çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda faydalanılmaktadır. Endüstriyel talaşlı imalat uygulamalarında ve yoğun ısının oluştuğu diğer süreçlerde cBN, elmasa göre daha fazla tercih edilmektedir (Sumiya, 2000).

BN ÜRETİMİ

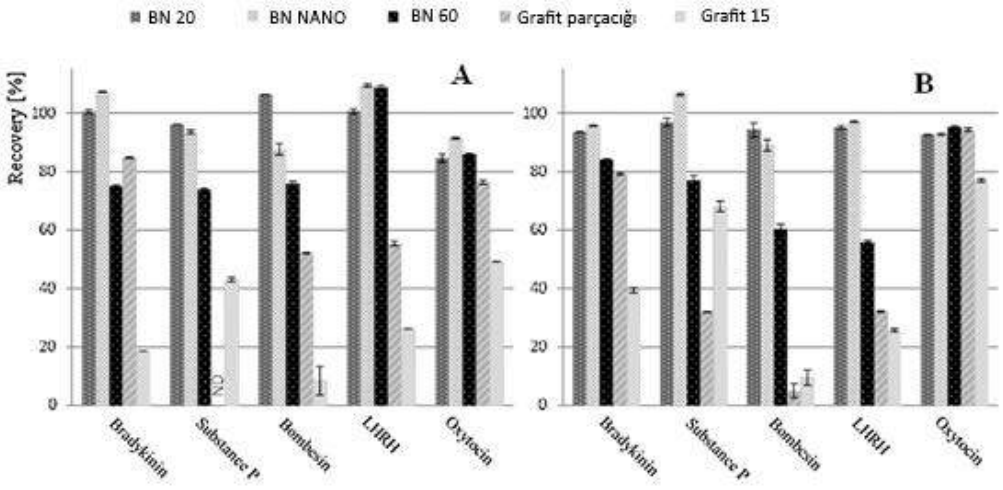
Literatürde çok sayıda farklı bor nitrür üretim yönteminden bahsedilmektedir (Tagawa, 1962;Aydoğdu, 1993;Hubacek, 1996). Bor'un doğrudan nitrürlenmesi ile BN üretilebilmektedir. Bor metalinin pahalı olması ve yüksek sıcaklıklarda dahi homojen nitrürlemenin sağlanamaması nedeniyle uygulamalar sınırlı kalmıştır (Condon, 1976;Ertug, 2003;Töre, 2006). Borlu bileşiklerin (H3BO3, B2O3, BCl3, BBr3 gibi) azot içeren organik bileşiklerle(dicyadiamide, üre, borazilamin ve melamin gibi), reaksiyonu ve çeşitli katkı ilaveleriyle (($Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, CaO, BN, Zn-borat, vb.) birlikte azot ve/veya amonyakla reaksiyonuyla çok sayıda üretim yöntemi geliştirilmiştir (Condon, 1976;Ertug Addemir, 2003;Töre, 2006). Diğer bir üretim yöntemi ise B_2O_3, Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$), kolemanit ($Ca_5B_6O_{11}.5H_2O$) ve boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) gibi oksit içeren bor bileşiklerinin karbotermal redüksiyonu ve N2/NH3 atmosferinde nitridasyonudur. Bor bileşikleri aktive edilmiş karbonla karıştırılıp preslenmesi sonucu elde edilen peletler N_2/NH_3 atmosferi altında tutularak BN üretilmektedir (Aydoğdu, 1993;Yoon, 1995;Yoon, 1996;Aydoğdu, 2003;Maniccia, 2007;Çamurlu, 2008;Pultz, 2008;Çamurlu, 2009;Akyıldız, 2011;Camurlu, 2011). Kalsiyum hekzaboridin azotla; bor oksitin kalsiyum ve azotla; bor oksitin kalsiyum hekzaborit ve azotla; FeB'ün amonyakla reaksiyonu sonucu 1500°C'nin üzerinde sıcaklıklarda BN üretilebilmektedir Reaksiyon ürünleri yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılır. Başlangıç malzemelerinden gelen kalıntıların çözünebilir trimetal hidroksit ve FeB_{49} gibi safsızlıklarının uzaklaştırılması zordur (Warner, 2000). Xu vd. NH_4BF_4 ve KBH_4'ü çinko tozlarının ko-pirolizi sonucu 600°C'de içi boş küresel BN tozları üretmişlerdir (Xu, 2003). Shi vd. tarafından NH_4Cl, MgB_2 ve NaN_3 ile otoklavda 550°C'de 8 saat bekletilip oda sıcaklığına soğutulması ile BN üretildiği elde edilen ürünün etanol ve saf su ile saflaştırıldığı ifade edilmektedir (Shi, 2004). Gao ve Li analitik saflıkta tri kalsiyum fosfatı Ca3(PO4)2 etanol ile 8 saat öğüterek ve amonyum biborat hidratı (NH4HB4O7.3H2O) oda sıcaklığında öğütülen tri kalsiyum fosfat ile karıştırarak, amonyak atmosferinde 1000 mL/dak akış hızında 900°C'de 8 saat süreli ısıl işlem ile BN elde etmişlerdir. Elde ettikleri ham BN ürüne asitle yıkama işlemi yapmışlar ve malzemeyi farklı sıcaklıklarda azot atmosferinde ısıl işleme tabi tutarak hBN tozu üretmişler (Gao, 2003). Son yıllarda yapılan çalışmalarda visker benzeri, nanotüp, nanorod, nanotel ve nanokapsül, iğnemsi, küresel morfolojilerinde bor nitrür sentez yöntemleri geliştirilmiştir (Chopra, 1995;Loiseau, 1996;Goldberg, 1997;Hu, 1999;Tang, 2001;Shi, 2004;Pakdel, 2011;Zhao, 2011). BN ince filmler kimyasal buhar fazında çöktürme (Chemical Vapour

Deposition (CVD)) yöntemi kullanılarak üretilmiştir (Paine, 1990;Chuhei, 1997;Shi, 2010;Song, 2010;Kim, 2012;Khan, 2017).

cBN'in endüstriyel olarak sentezi yüksek sıcaklık-yüksek basınç (HP-HT) metodu ile ilişkili olan yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Bu alandaki araştırmalar, işlem için basınç ve sıcaklığın azaltılması ve daha büyük cBN kristallerinin büyümesi için yeni katalizörler bulmayı amaçlamaktadır. Son yıllarda fiziksel buhar biriktirme (Physical Vapour Deposition (PVD)) ve Plazma-CVD yöntemleri ile üretilen cBN kaplamalarının araştırılmasına yönelik çalışmalar bulunmakla beraber büyük boyutlu cBN kristallerinin büyütülmesi ve kalın tabakaların elde edilemesinin zorlukları nedeniyle, düşük basınçlı sentez yöntemi günümüzde ticari olarak kullanılmamaktadır. cBN üretiminde sıklıkla kullanılan bir diğer yöntem, doğrudan hBN'in cBN'e dönüştürülmesi yöntemidir. BN denge diyagramına göre cBN'in kararlı bir faz olması üretimde sıcaklık ve basınç iyileştirmelerinin yapılabileceğini göstermektedir. hBN'in herhangi bir katalizör kullanmadan 18MPa basınçlara kadar doğrudan cBN'e dönüşümünü Bundy ve Wentorf tarafından gösterilmiştir. 1000°C'ye kadar wBN oluşumu gerçekleşirken cBN oluşumu 1730-3230°C sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Bundy, 1963). Dönüşüm parametreleri başlangıçta kullanılan hBN'in kristalinite ve tane boyut özellikleriyle değişkenlik göstermektedir. Örneğin, cBN üretiminde ince öğütülmüş, düşük kristaliniteye sahip hBN, bazı akışkanlaştırıcılar da kullanılarak sıcaklık ve basıncın düşürülebildiği, difüzyon hızının artırılabileceği ve cBN'in kolayca büyütülebileceği gösterilmiştir (Vel, 1991;Choi, 1993;Huang, 2002;Taniguchi, 2003).

HEKZAGONAL BOR NİTRÜRDE SON GELİŞMELER

Son yıllarda inovatif uygulama alanlarında nano partikül, nano tabaka, nanotüp, vb. yapılardaki hBN kimyasal analizde, biomarkır ve biosensör teknolojilerinde, ilaç taşıma sistemlerinde ve tıp alanlarında kullanımıyla ilgili yoğun çalışılmalar yapılmaktadır. Kimyasal analizi yapılacak plazma, serum, idrar gibi biyolojik; su, toprak, hava gibi çevresel ve gıda, farmasotik ürünler gibi diğer numuneler, genellikle aranan madde dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir yapı içerirler. Bu nedenle örnek hazırlama analizler öncesinde uygulanması gereken çok önemli bir basamaktır. Protein analizi stratejilerinde MS analizinden önceki başlıca adımlar arasında, sindirim için protein numunesinin hazırlanması, ilgilenilen belirli peptitlerin zenginleştirilmesi ve nihai peptid karışımının temizlenmesi veya tuzdan arındırılması bulunmaktadır. Günümüzde en etkili örnek hazırlama yöntemlerinden biri katı faz ekstraksiyon (solid phase extraction, SPE) metodudur. Fischnaller vd., hidrofilik ve hidrofobik peptitlerin zenginleştirilmesi ve tuzdan arındırılması için hBN'ün bir SPE malzemesi olarak 1µm, 6 µm ve nano hBN kullanılarak 5 farklı peptitin % 84–106 kazanım oranı elde edildiği belirtilmektedir (Şekil 3). Sonuçlar, aynı yıkama koşulları altında grafit ve silika C18 kullanılarak elde edilenlerle karşılaştırıldığında hBN'in daha iyi olduğu ve peptit profillemesi için gerekli olan bir protein tüketim kabiliyetine sahip olduğu bulunmuştur. Bu yeni yöntem, zenginleştirmeyi, tuzdan arınmayı ve proteinlerin uzaklaştırılmasını bir adımında birleştirmekte ve peptidomiklerde potansiyel biyo markırların keşfini kolaylaştırmaktadır (Fischnaller, 2014).



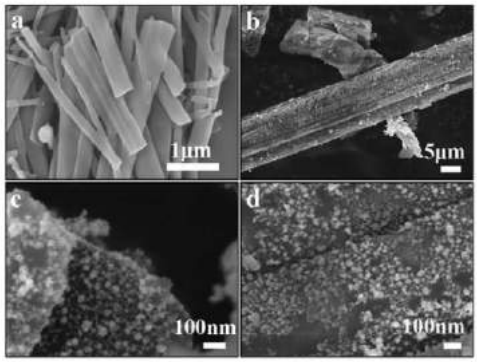
Şekil 3. hBN-20, hBN-60, hBN NANO, grafit parçacık ve grafitten 5 peptidin geri kazanım hızları 15. A =% 60 ACN /% 1 TFA /% 1 H3P04; B =% 60 ACN /% 1 formik asit, N = 3 (Fischnaller, 2014).

Bisfenol A(BPA) ve türevleri, insanlarda ve vahşi yaşamda endokrin bozucu olarak yüksek potansiyele sahiptir. BPA'ya maruz kalma, üreme, gelişim ve metabolik bozukluklar dâhil olmak üzere zararlı etkilere neden olabilir. BPA ve türevlerinin analizi, düşük konsantrasyonları yanı sıra karmaşık ve değişik matrisleri nedeniyle büyük bir sorundur. BPA ve türevlerinin (BPF, BPZ, BADGE ve BADGE 2H2O) belirlenmesi için hBN'ü kullanan hızlı, basit, verimli ve dağıtıcılığı kanıtlanmış bir SPE yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemle hBN'in bisfenollerin iz analizinde kullanılabileceğini ve % 80 ile % 110 arasında değişen iyileşme oranlarını göstermiştir (Fischnaller, 2016).

Yüksek yüzey alanı ve reaktif kenar yapıları nedeniyle hBN nano tabaka(BNNS) yapıdan mükemmel özellikler ortaya çıkmaktadır. BNNS, yüksek sıcaklık kararlılığını, artırılmış oksidasyon direncini, yüksek korozyon direncini, yüksek sertliği, büyük termal iletkenliği, geniş bant boşluğu ve düşük dielektrik sabiti göstermiştir. Bu özellikler göz önüne alındığında, BNNS optoelektronik uygulamalar için kullanılmıştır (Kumbhakar, 2015). Hastalık teşhisi, gıda ve ilaç güvenliği izleme ve kirliliğin önlenmesinde biyomolekül algılama, biyomarkır (örn., mikro RNA), toksin (örn., OTA AFB1), biyoprotein (örn., AFP, Trombin) ve diğer küçük moleküllerin (örneğin folik asit) tespiti için hızlı, basit ve hassas biyosensörler geliştirme çok ilgi uyandırmaktadır. BNNS kolloidinin DNA ve küçük moleküllerin hızlı tespiti için bir platform olduğu gösterilmiştir. Civa (Hg^{2+}), düşük konsantrasyondaki yüksek toksisitesinin yanı sıra insan vücudundaki biyobirikimli etkisi nedeniyle iyi bilinen bir kontaminasyondur. Hg^{2+}'nın tespiti için T bakımından zengin bir ssDNA probu (P2) tasarlanmıştır. Hg^{2+} yokluğunda, P2 BNNS üzerine emildi ve bu nedenle floresan söndürüldü. Hg^{2+} ilavesinin ardından, P2'nin BNNS'ye adsorpsiyonunu zayıflatan ve böylece flüoresansı geri kazandıran güçlü T-Hg^{2+} -T'nin afinitesi ile intramoleküler bir çift sarmal yapı oluşturulmuştur. Bu önerilen biyosensörün seçiciliğini değerlendirmek için, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} ve Fe^{3+} (12,5-kat Hg^{2+}) gibi birkaç metal katyon kullanılmıştır. Bu strateji, çok yönlü ve hızlı floresan algılamasıdır ve metal katyonları ve küçük moleküller gibi kapsamlı DNA ile ilişkili analitlerdir ve gelecekte pratik uygulama için kullanılabilecektir (Zhan, 2017).

BN-Pt kompozitlerin bir elektrokimyasal glikoz biyosensörü olarak uygulanması araştırılmıştır. 10–20 nm boyundaki BN viskerların üzerine Pt yerleştirilmiş (Şekil 4) ve BN–Pt/GC(cam karbon) elektrod üretilmiştir. Geliştirilen glikoz biyosensörü, hızlı bir tepki süresi (5s içinde), 14,1 mM(S/N¼ 3) tespit sınırı ile 0,1-2,7 mM'lik bir doğrusal aralık sergilemiştir. İyi elektrokimyasal özellikler, geniş yüzey-hacim oranı sağlayan ve glikozun oksidasyonu için aktif bölgeleri artıran kompozitin geniş yüzey alanıdır. Oda sıcaklığında, 0,55V sabit

potansiyelde, 1mM glukoz konsantrasyonunda ve 0,5mM p-acetamidophenol(PA), askorbik asit (AA) ve ürik asit (UA) ilavesiyle yapılan ölçümlerde, BN-Pt-GOD/GC elektrodunun anti-parazitli davranış sergilediğini gösteren bir veri gözlenmemiştir (Li, 2016).



Şekil 4. BN'ün üzerine Pt'lerin yerleştirilmesinden önce (a) ve sonraki (b) SEM görüntüsü, (c ve d) BN-Pt'nin yüksek büyütmeli SEM görüntüsü (Li, 2016).

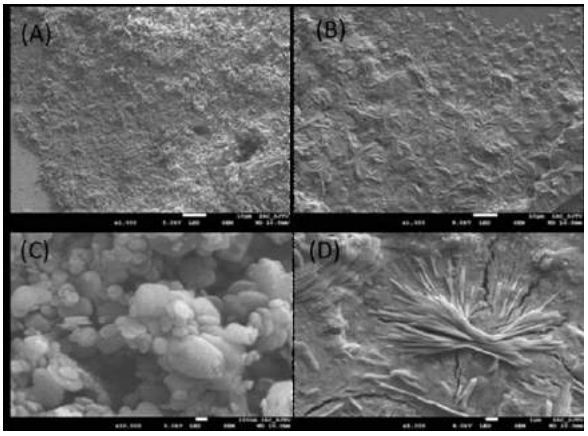
Tek duvarlı bor nitrür nanotüp (SWBNNT) aseton molekülünü saptamak için ultra hassas biyosensör olarak düşünülmüştür. Elde edilen simülasyon sonuçları daha küçük boyutlu SWBNNT bazlı biyosensör kullanılarak, genel sensör sisteminin hassasiyeti, tek bir aseton molekülünün saptanması için geliştirilebileceğini ortaya koymuştur. Önerilen biyosensör moleküler düzeyde son derece yüksek hassasiyete ulaşabilir ve aseton konsantrasyonunu gerçek zamanlı algılama yeteneği ile gelecekte sağlık takibi için potansiyel olarak kullanılabilir (Panchal, 2014). Başka bir çalışmada boyu 400, 200, 150 and 100 nm çapı 0,52 nm olan SWBNNT ile hazırlanan sensörle bakteri/virüsün etkin bir şekilde bulunabileceğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, SWBNNT'nin daha küçük boyutta kullanılmasıyla sensör sisteminin hassasiyetinin arttırılabileceğini ve kütlesi 4,28 x 10^{-24} kg olan bakteri / virüs tespitinin etkili bir şekilde yapılabileceğini göstermektedir (Panchal, 2014).

Dopamin (DA), beyin fonksiyonlarında çok önemli olan en önemli katekolaminlerden biridir. DA konsantrasyon düzeylerinin aşırı anormallikleri, parkinson, alzheimer ve şizofreni gibi hastalıkların semptomlarına yol açabilir. Poliimid-bor nitrür (PI-BN) kompozitleri dopamin-seçici membran olarak sentezlenmiştir. Deney sonuçları, kompozitte hBN partiküllerinin varlığının porozite, seçicilik ve poliimid matrisin ısıl dayanımını arttığını göstermiştir. Dopamine ve gürültüye karşı PI-BN kompozit membranların seçiciliği differential pulse voltametre(DPV) tekniği ile incelenmiş. Elektrokimyasal ölçüm sonuçları, PI-%5 BN kompozit elektrodun kolay hazırlanması, geniş doğrusal aralıkları, seçicilik, tekrar kullanılabilirlik ve çok yüksek R değerine (0,9904) sahip olduğunu göstermiştir. Bu mükemmel özelliklere dayanarak, PI-%5BN kompozit elektrot, dopamin sensörünün geliştirilmesi için yeni bir strateji sunmaktadır (Aksoy, 2017).

Serotonin önemli bir nörotransmitterdir ve insan vücudundaki miktarı insan yaşamını etkileyebilir. Düşük seviye anksiyete ve karsinoid sendrom ile sonuçlanır. Yüksek seviyesi çok önemli toksisiteye neden olur. İdrar örneklerinde serotonin tespiti için yeni bir elektrokimyasal sensörün tasarlanmasında moleküler imprinted yaklaşım kullanılmıştır. Sensör, BNNS'ler içeren grafen kuantum noktalarına(GQDs) dayalı olarak hazırlanmış. Dopamin, triptofan ve norepinefrin gibi diğer rakip ajanların varlığında idrar analizi için kullanılmıştır (Yola, 2018).

Nitrat doğada en yaygın azot içeren bileşiktir. Ancak, nitratın aşırı alımı insanlara ve hayvanlara zararlıdır, çünkü nitrat aminlerle etkileşime girebilir ve kanserojen N-nitrozaminlere dönüşebilir. Nitrat tayini pahalı ve karmaşık cihazlarla uzman kişilerce yapılabilmektedir. Cu-

hBN kompozit (Şekil 5) nitrat analizi için geliştirilmiş elektrokimyasal sensör olarak su ve gıdalardaki nitrat analizinde, iyi bir seçicilik, mükemmel tekrarlanabilirlik, geniş bir doğrusal aralık (0,09 ile 9853,45μM) ve düşük bir tespit sınırı (0,03 μM) gibi üstün bir analitik performans sergilemiştir (Zhang, 2018).



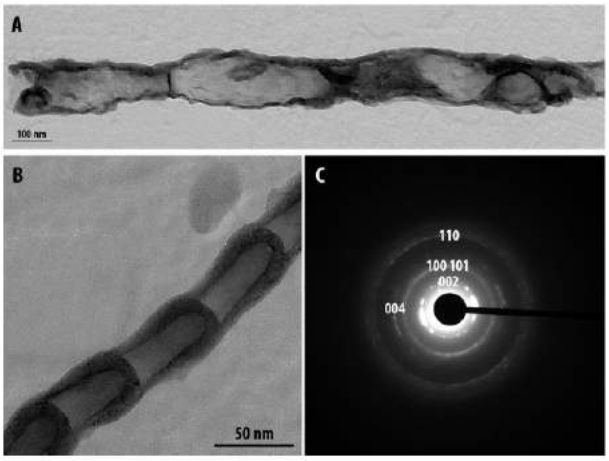
Şekil 5. (A-C) BNNS'lerin ve (B,D) Cu-BNNS'lerin SEM görüntüsü (Zhang, 2018).

Son yıllarda bakırın çevre üzerinde negatif etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bakırın su canlılarına zehirli olduğu, larva ve balık türlerine zarar verdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle İsveç ve Danimarka gibi Baltık ülkeleri bakır oksitli antifouling boyalara yasaklama getirmiştir. ABD Deniz Kuvvetleri boyalardaki bakır oksit miktarının azaltılmasını istemiştir. Ayrıca ABD Washigton eyaleti 2018 yılı ocak ayı itibariyle içinde bakır olan hiçbir boyanın yatlarda kullanılamayacağı konusunda yasa çıkarmıştır. Günümüzde çevre ile dost antifouling boya araştırmaları yoğun bir şekilde yapılmasına rağmen istenilen özelliklere sahip bir sonuç henüz elde edilememiştir. Geliştirilen çevre dostu bakır içermeyen antifouling boya Türk patent no 2013/10673 ve EP3044266 (A2) patent korumalıdır. Geliştirilen boyada, mevcut antifouling boyaların içinde bulunan, toksik etkiye sahip bakır oksit çıkartılıp, toksik olmayan nano hBN kullanılmıştır. Araştırma sonuçları, mevsimsel veya bir yıllık yaşam döngüsü boyasına kıyasla daha iyi performans vaat etmektedir (Karabay, 2017;Karabay, 2018).

Son yıllarda özellikle BN nanopartikül ve nanotüplerin sahip olduğu benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikler nedeniyle biyomedikal ve medikal uygulamalarda kullanımına yönelik çalışmalara rastlamak mümkündür. Ciofani vd, insan neuroblastoma hücrelerinde polyehylamine (PEI) ile kaplanmış BNNT'lerin hücre uyumluluğu(cytocompability) üzerine yaptıkları çalışmada hücre canlılığı, metabolizması ve hücresel replikasyona olumsuz etkisinin olmadığını ilk kez belirtmişlerdir (Ciofani, 2008). Sonra yaptıkları çalışmalarda yüzey modifikasyonu yapılmış BNNT'lerin biyouyumluluğunu araştırmışlardır (Ciofani, 2010;Ciofani, 2011;Ciofani, 2012). 2013'de yaptıkları çalışmada, tavşanlarda 5mg/kg, 10mg/kg ve 3 günlük tekrarlı 3x5mg/kg doza kadar BNNT'ler enjekte edilmiş ve 1, 3 ve 7 gün sonra kan değerleri incelenmiştir. Verilen tüm dozların hayvanlar tarafından tolere edildiği, kan, karaciğer ve böbrek işlevselliğinde herhangi bir bozulma ve hiçbir yan etkiye rastlanmadığını rapor etmişlerdir (Ciofani, 2013).

Chen vd çalışmalarında BNNT'ü tek sarmallı DNA kullanan bir ilaç taşıyıcı araç olarak kullanmayı araştırmıştır. CHO epitel ve HEK 293 insan embiriyonik böbrek hücresinde yaptıkları çalışmada yüksek saflıkta BNNT'ün sitotoksik olmadığını, teşhis ve tedavi amaçlı kullanımının düşünülebileceğini ifade etmişlerdir (Chen, 2009).

Del Turco vd Glikol-Citosan ile modifiye edilmiş bambu şeklindeki (Şekil 6) BNNT'leri (GC-BNNT) artan konsantrasyonlarında (0-100 µg/mL) HUVECs (insan endotel hücreleri) hücrelerinde, hücre toksititesi, proliferasyonu, hücre iskeleti bütünlüğü, hücre aktivasyonu ve DNA hasarlarını araştırmışlardır. Hücre canlılığı, hücre iskeleti bütünlüğü veya DNA hasarı açısından anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir. Vasküler hedefleme, görüntüleme ve ilaç taşınımında kullanımının potansiyeli olduğu belirtilmiştir (Del Turco, 2013).

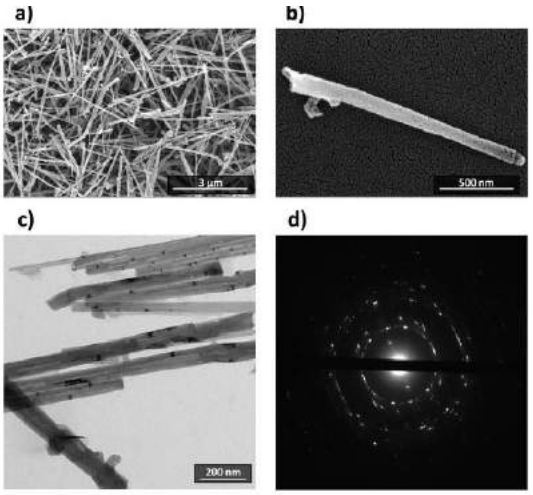


Şekil 6. Nanotüplerin yapısal analizi (Del Turco, 2013).

Emanet vd (2015) kimyasal buhar biriktirme(CVD) metodu ile kolemanitten ürettikleri BNNT ile yaptığı çalışmada laktoz, glikoz ve nişasta ile modifiye edilmiş BNNT'lerin sitotoksitesi test edilmiş ve insan dermofibroblastlarında (HDFs) ve adenocarcinoma human alveolar basal epithelial (A549) hücrelerinde genotoksitite ve sitotoksitite deneyleri yapılmıştır. BNNT'lerin DNA yapısında ve yaşaya bilirliğinde önemli değişikliğe neden olmadığı belirtilmiştir. Uygulanan konsantrasyona bağlı olarak A549 hücrelerinde sitotoksik etkinin varlığı belirtilmişken aynı konsantrasyonlarda HDF hücreleri için daha güvenli olduğu ifade edilmiştir. BNNTs çok duvarlı dış çapları 10-30 nm duvar kalınlıları 5nm'dir. Yapılan çalışmada BNNT'lerin ve yüzeyleri modifiye edilmiş BNNT'lerin çeşitli tıp ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği ileri sürülmüştür (Emanet, 2015).

Rocca vd (2016) çalışmalarında pektin kaplanmış CVD ile üretilmiş çok duvarlı, çapı 50 nm, boyu ortalama 2µm (1,0–4,0 µm aralığında) BNNT'lerin (Şekil 7) makrofaj kültüründeki biyouyumluluğunu araştırmıştır. 50µg/mL'ye kadar P-BNNTlerin RAW264.7 makrofaj hücrelerinde toksik olmadığını belirtmişlerdir. BNNT'nin sitotoksitesi üzerine henüz sınırlı çalışma mevcut olmasına rağmen, bu çalışmalarda farklı hücre tiplerinde sitotoksik etki göstermediği belirtilmektedir (Rocca, 2016).

Demir ve Markos çalışmalarında meyve sineğini(D. Melanogaster) bor ve BNNT'lerin antioksidan/antigenotoksik özelliklerinin belirlenmesinde uygun bir *in-vivo* model olarak kullanımını incelemişlerdir. Bor ve BNNT maruz kalmayla ilişkili genotoksik etki görülmemiş, aksine, antigenotoksik bir potansiyel gözlenmiştir. Sonuçlara göre, bu antigenotoksik potansiyel, gözlenen antioksidan potansiyelleri ile ilişkilidir. Bor ve/veya BNNT'lerin, antioksidan özelliklerinden dolayı farmakolojik bir potansiyele sahip olabileceğini belirtmektedirler(Demir, 2018).

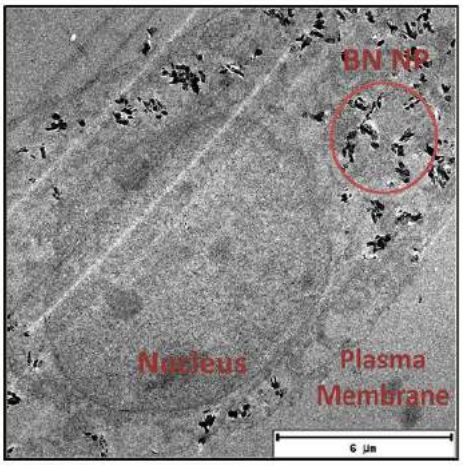


Şekil 7. P-BNNTlerin a) düşük, b) yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri. c) P-BNNTlerin TEM-BF imaj ile onaylanan morfolojisi ve yapısı, d) elektron kırınım halkası (Rocca, 2016).

Ferreira vd. çalışmalarında, BNNT ve alkil trimetil amonyum bromür (ATAB) içeren ortodontik yapıştırıcıya ait özellikleri incelemişlerdir. Yapıştırıcılarla % 90'dan yüksek hücre canlılığı elde etmişlerdir. BNNT içeren yapıştırıcıda bakteriyel büyümede önemli bir azalma gözlenmiş. Ortodontik yapıştırıcıya % 0,2 BNNT/ATAB eklenmesi, malzemenin özelliklerini etkilemeden bakteri üremesini önlemiş ve mineral birikiminin başlamasına yol açmıştır (Ferreira, 2019).

Lahiri vd ortalama boyu 1,98 µm (0,43–5,8 µm aralığında), dış çapı ortalama 71nm(10-145nm aralığında) BNNT ile güçlendirilmiş hidroksiapatit kompozitlerin mekanik ve tribolojik performansları yanı sıra *in-vitro* osteoblast hücrelerinde biyouyumluluğunu incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda osteoblast çoğalmasına ve hücre canlılığına olumsuz etkisinin olmadığını tespit etmişler ve kompozitleri umut verici potansiyel ortopedik implant olarak tanımlanmıştır (Lahiri, 2011). Li vd çalışmalarında CVD ile üretilmiş, boyu 1–2 µm ve çapı 80nm olan BNNT'lerin Mesenchymal stem cells-kök hücreleri ile olan etkileşimi incelenmiştir. Çalışma sonucunda BNNT'lerin ortopedik uygulamalarda kemik yenilenmesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Li, 2016).

Rasel vd çalışmalarında 100-250nm boyutlarında bor nitrür partiküllerinin (BNNP) osteoblast hücrelerin canlılığı veya metabolizmasına olumsuz etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Geçirimli elektron mikroskobu ile yapılan görüntü analizlerinde bor nitrür nanopartiküllerin hücreler tarafından içe alındığı ve yerleşimi tespit edilmiştir(Şekil.8). Bu partiküllerin hücre içerisinde tespit edilmelerine rağmen hücrelerin mekanik sağlamlığı üzerine önemli bir değişimin gözlenmediği ve yapısal bütünlüklerinin bozulmadığı belirtilmiştir (Rasel, 2015).

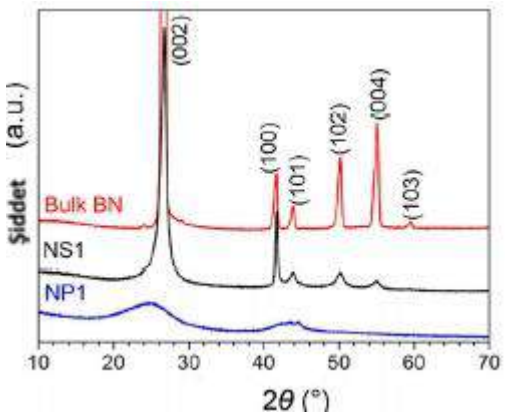


Şekil 8. 24 saat boyunca BNNP ile kültürlenen Osteoblast hücresinin kesit TEM görüntüsü (Rasel, 2015)

Lu vd çalışmalarında suda dağıtılmış ultra ince 30-60nm çapa ve 1,6nm kalınlığa sahip hBN nano tabakalarının enjeksiyonu ile belirgin bir antikor tepkisinin gözlemlenmediğini ve bunun *in-vivo* olarak immünojenik olmadığını ima ettiğini göstermişlerdir. Ayrıca, deneme süresince, farelerin enjeksiyon yerinde belirgin fizyolojik reaksiyonlar gözlemlenerek, hBN nano tabakalarının farelerde iyi tolere edildiğini ve düşük reaktojenite sergilediğini belirtmişlerdir. HEK-293T ve CHO hücreleriyle 48 saat inkübasyondan sonra, MTT değerleri, değerlendirilen aralıktaki (0-100mg/mL) hBN konsantrasyonlarında belirgin bir şekilde sabit kalmıştır. Böylece, hBN nano tabakalarının, uygun konsantrasyonlarda canlı sistemlerde biyolojik olarak uyumluluğu kabul edilmiş ve biyomedikal alanlarda kullanılabileceği belirtilmiştir (Lu, 2016).

Singh vd nanoyapılı BN (75nm) sentezini yaparak, yapısal olarak inceledikleri çalışmalarında, çeşitli hücrelerde (Hela (servikal kanser), insan embriyonik böbrek (HEK-293) ve insan göğüs adenokarsinoması (MCF-7)) üzerinde sitotoksitesini araştırmışlardır. Sentezlenen BN, Bor Nötron Yakalama Terapisinde (BNCT) kullanılabilirliği araştırılmıştır. Düşük dozlarda (0,25mg/mL) hücre morfolojisinde önemli bir değişim görülmemiş, artan doza bağlı olarak hücrenin gerilme altına girdiği tespit edilmiştir. Sonuçlardan düşük dozlarda BN nanoyapıların biyomedikal uygulamalarda kullanılabileceği ifade edilmiştir (Singh, 2016).

Mateti vd osteoblast–benzeri hücrelerde (SaOS2) elektrospin rezonans (ESR) ölçümleriyle BN nanotabakalarının ve nanopartiküllerin sitotoksitesinin şekil, boyut ve yapısına bağlı olduğunu ileri sürmektedirler. 15µm tabaka boyutuna ve 2µm tabaka kalınlığına sahip hBN tozlarını bilyalı değirmen kullanarak farklı sürelerde öğütmüş ve farklı boyutlarda BN tozları elde etmişlerdir. Elde ettikleri tozların hücre canlılığını partikül boyutu küçüldükçe olumsuz yönde etkilediğini rapor etmişlerdir. 15 µm'dan 110nm partikül boyutuna (yüzey alanı $90 m^2/g$) getirdikleri BN tozunun hekzagonal kristal yapısının bozularak amorf hale geldiğini (Şekil 9) ve hücre canlılığını en kötü etkileyen BN nanopatikülleri olduğu rapor edilmiştir (Mateti, 2018). Öğütme işlemi BN tane boyutunu küçültürken serbest B radikallerinin oluşmasına neden olmaktadır. Bu serbest bor radikalleri normalde kimyasal olarak inert olan BN'ün kenarlarında ya da bazal düzlem yüzeyinde yer alabilirler. Kimyasal olarak aktiftirler ve oksijen gibi reaktif atomlarla kolayca reaksiyona girebilirler. Bu nedenle öğütme işlemi ile elde edilen BN nanopartiküller hücre ölümüne neden olabilmektedirler.

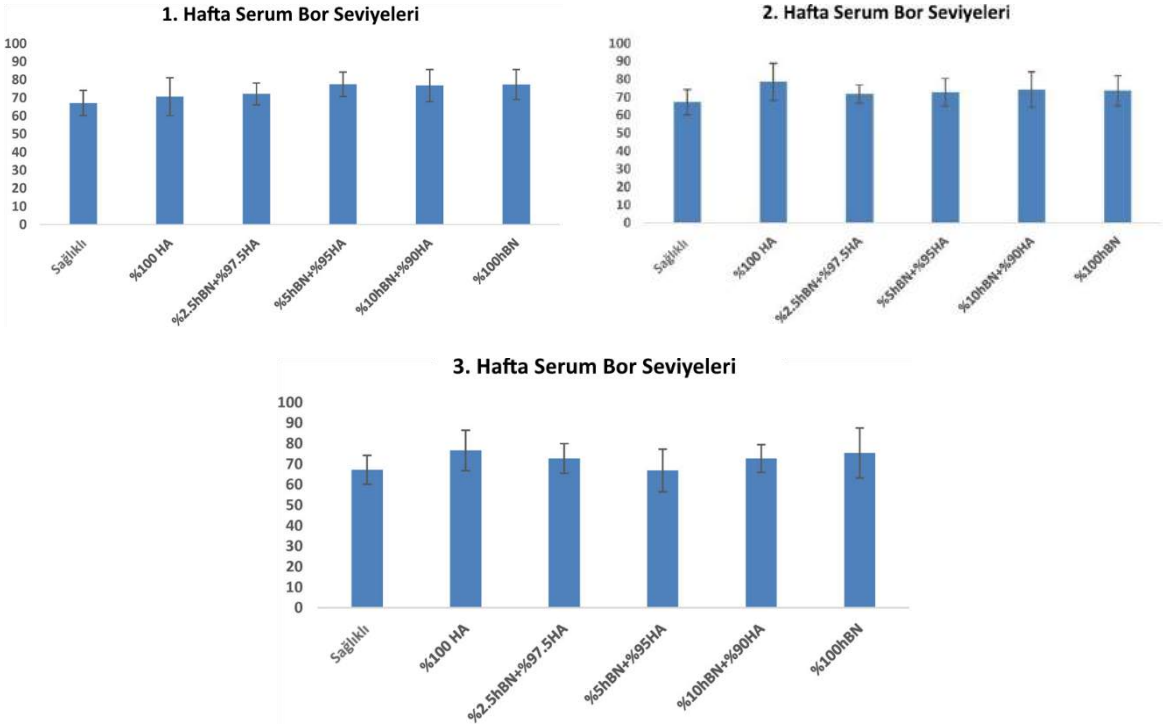


Şekil 9. BN nanomalze örneklerinin XRD paterni (NS1:1123nm, NP1:110nm ortalama çaplı). (Mateti, 2018).

An vd çalışmalarında Simvastatinin (bilinen 9 lipid düşürücü ilaçlardan bir tanesi) PEG-BN uygulanmış farelere olan etkisinin incelemişlerdir. Çalışmada, partikül boyutu 20nm olan polyethylene glycol–amine (PEG) ile kaplanmış BN tabakalarının iyot (^{131}I) radyoizotopu ile işaretlenerek Kunming farelerine (dişi, 15-18g ağırlığında) 150, 300, 450µg enjekte etmişlerdir. Her bir fareden 1, 6, 16, ve 24 saat sonra kalp, akciğer, karaciğer, dalak ve böbrek dokuları ve kan örnekleri alınmıştır. ^{131}I radyoaktivite ölçümleri yapılarak farmakinetik ve biyodağılımları ölçmüşler ve uygulanan dozun toksisiteye olan etkisini araştırmışlardır. 150µg doz uygulandığında BUN, CREA, ALT, AST, ve TB değerleri kontrol ile benzer çıkmış yalnızca Cys-C değerinde düşme gözlenmiştir. Farelere enjekte edilen 300µg'lık dozun toksik etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada, Simvastatin ilacının etkisinin belirlenmesi için 300µg kullanıldığı vurgulanmıştır. Analizler sonucunda, kan, kalp, karaciğer, dalak, akciğer ve böbreklerden alınan örnekler, en fazla birikimin akciğerlerde meydana geldiğini göstermiştir. Bunun nedeni akciğerin pulmonary kapiler yatak etkisi ile nanopartikülleri tutmasıdır. Bu kapiler etkiyle PEG-BN partikülleri kan dolaşımı ile birlikte diğer dokulara kadar ulaşmakta ve büyük bir çoğunluğu sonunda böbrekler tarafından vücuttan atılan Kupffer hücreleri tarafından parçalanıp yutulmaktadır. Bu çalışmada organlardaki toksik miktarda (300µg/fare) bulunan PEG-BN biyodağılımının enjeksiyon sonrasında zamanla azaldığı ve üre ile vücuttan atıldığını göstermiştir. 24 saat sonunda toksik doz (300µg/fare) uygulanan farelerde hala bir miktar PEG-BN bulunduğu, bunun da uzun süreli maruziyette sorun yaratabileceği belirtilmiştir (An, 2017).

Jing vd, çalışmalarında BNNS (~2-3µm) poli vinil alkol (PVA) hidrojel yapı içerisinde takviye edici olarak kullanmışlardır. Çalışma sonucunda, BNNS, hidrojel yapının mekanik özelliklerini iyileştirmiş ve hücre çoğalması ve hücre canlılığı deneyleri ile kompozit hidrojellerin mükemmel sitouyumluluğu doğrulanmıştır (Jing, 2017).

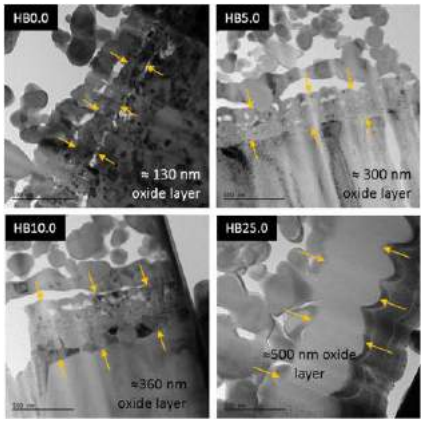
Hidroksiapatit (HA) ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) kemiklerin ve dişlerin yapısında bulunması ve sert dokularla mükemmel biyouyumluluk göstermesi nedeniyle, kemik yapısı kusurlarının onarımı ve rekonstrüksiyonu için, ortopedik implantlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. HA ile hBN kompozitleri farklı üretim süreçleri kullanılarak implant olabilecek numuneler hazırlanmıştır Bu kompozitler, kemik kırık iyileşmesinin incelendiği çalışmalarda sıçanlara yerleştirilmiş ve sıçanlarda serum bor düzeyleri araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda, ne kısa süreli ne de uzun süreli hBN-HA kompozit implantasyonunun serum bor düzeylerinde artışa neden olmadığını göstermiştir (Şekil 10) (Atila, 2016). Ayrıca, hBN-HA kompozitlerin kemik dokusunun iyileşmesine önemli katkı sağladığı belirlenmiştir (Halici, 2015;Halici, 2015;Topcu, 2015;Yayla, 2015;Atila, 2016;Bakan, 2017).



Şekil 10 Uygulamanın 1., 2. Ve 3. hafta sonrasında Serum ^{11}B seviyeleri (Atila, 2016).

Gautam vd, bor oksit (B_2O_3) ve hBN ile hazırlanan tozları Spark Plazma Sinterleme (SPS) prosesi ile sinterlenmiş ve kemik implantı olarak kullanılmak üzere hazırlanmışlardır. Bu malzemelerin implant yerine kullanılabilmesi için uygunluğunu araştırmak için hücre canlılığı ve proliferasyon testleri yapılmıştır. Sonuçlarında, 90BNBO kompozitin hücre canlılığı/proliferasyonu üzerindeki anlamlı etkisini gösterdiği ifade edilmiştir. Aynı bileşimin, ayrıca kontrol üzerinde iyi mineralize nodül oluşumunu gösterdiği ve kemik oluşumunda osteojenik bir ajan olarak kullanılabileceği önerilmektedir. Kompozitin insan kemiğine kıyasla, son derece iyi mekanik özellikler ve etkileyici bir şekilde yüksek hücre kültürü performansı ile, diz ve kemik implantlarında kullanım için umut verici olduğu belirtilmiştir (Gautam, 2018).

Titanium, çelik vb metaller üzerine çeşitli kaplamalar yapılarak implantların özellikleri geliştirilmiştir. Raddaha vd, elektroforetik biriktirme(EPD) kullanarak SS316L altlıklar üzerinde Citosan-hBN ve Citosan-hBN-titanya (TiO_2) kompozitleri üretilmiş ve bu kaplamaların biyoaktif olmayan fakat potansiyel olarak antibakteriyel kaplamalar olarak yararlı olduğunu göstermişlerdir (Raddaha, 2014). Göncü vd titanium üzerine EPD yöntemiyle HA-hBN kompozitleri üretmişler ve Ti ile üzerine yapılan kompozit kaplama arasındaki ara tabakanın hBN ile değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 11) (Bakan F., 2015;Geçgin, 2016;Goncu, 2017). Ferah, HA-hBN kaplamanın implant olarak kullanımının iyileşme süresini azalttığını, enfeksiyonu önlediğini ve osteomiyelit riski olan hastada kullanılabileceğini belirtmiştir (Ferah, 2015). Tüm veriler, hBN'nin implant biyomühendisleri için yeni bir umut verici materyal olduğunu göstermektedir.



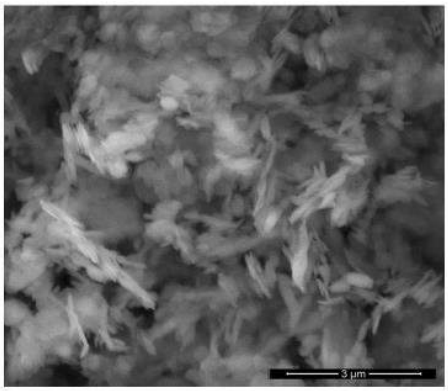
Şekil 11. Nanokompozitin HR-TEM görüntüsü

Kıvanç vd, Streptococcus mutans 3.3, Staphylococcus pasteuri M3, Candida sp. M25 ve S. mutans ATTC 25175 antimikrobiyal ve antibiyofilm aktivitelerine hBN nanopartiküllerinin etkisini araştırdılar. Ayrıca, hBN nanopartiküllerinin insan normal cilt fibroblast (CCD-1094Sk, ATCC® CRL 2120 ™) ve Madin Darby Canine Kidney (MDCK) hücreleri üzerindeki sitotoksik etkileri değerlendirildi. Şaşırtıcı bir şekilde, hBN nanoparçacıkları, S. mutans 3.3, S. mutans ATTC 25175 ve Candida sp.M25'in biyofilm büyümesini inhibe eden önceden oluşturulmuş biyofilm üzerinde yüksek bir antibiyofilm aktivitesi gösterdi. hBN nanoparçacıkları bakteri üremesini inhibe edip ve kullanılan konsantrasyonda bakterileri öldürmedi. Bu sonuçlar, hBN nanopartiküllerinin oral biyofilmleri kontrol etmek için bir seçenek olabileceğini göstermektedir. Hücre yaşayabilirlik testlerinde, hücreler 0,025-0,4 mg / mL konsantrasyonlarda hBN nano partikül süspansiyonuna maruz bırakıldında, CRL 2120 ve MDCK hücreleri üzerinde 0,025-0,1 mg/mL konsantrasyon aralığında sitotoksik etkisinin olmadığını bulunmuştur (Kivanc, 2018).

İnsan kortikal kemiğine benzer şekilde mükemmel mekanik mukavemete sahip olan biyo-uyumlu bir BNNS/jelatin nanokompozit malzemenin özellikleri incelenmiştir. BNNS'lerin yanal boyları AFM ve SEM ile ~2–2,5 μm olarak belirlenmiştir. Sedef benzeri BNNS/jelatin nanokompozitin mükemmel mekanik özellikleri ve yüksek biyouyumluluğu, kemik implantları, kemik dolgu maddeleri ve biyouyumlu biyomateryal kaplamalar dâhil olmak üzere biyomedikal uygulamalarda kullanılma olanağına sahip olduğu ifade edilmiştir(Yoo, 2018).

BNNS ve lipidlerin etkileşiminin incelendiği çalışma sonucunda, BNNS'ler ve lipidler arasındaki güçlü çekim olduğu TEM ile doğrulanmıştır. Bulgular BNNS'lerin lipitlerin yapı ve özelliklerine nasıl etkilediğinin anlaşılmasını sağlamış ve BNNS'lerin nano-taşıyıcılar, antibiyotik ve diğer biyomedikal uygulamalar için geliştirilmesinde dikkate alınacağı açıklanmıştır (Zhang, 2018).

İnsanların nanopartiküllere maruz kalmaları genellikle solunum yoluyla akciğerden olmaktadır. Bu çalışmada, iğne şeklinde morfolojiye sahip 220nm boyutundaki BN (Şekil 12) ile insan akciğer alveoler epitel hücre (HPAEpiC) üzerindeki etkileşimi ve ilişkili genlerin analizi incelenmiştir. MTT, LDH ve NR analizi, hafif toksisite potansiyellerini ortaya çıkarmış ve hepsi BN nanopartikül konsantrasyonunun 100 mg/L küçük olduğunda HPAEpiC hücreleri üzerinde öldürücü bir tepkiye yol açmadığı ilk kez doğrulamıştır. İlaveten, mikrodizi sonuçları, BN'nin antikanser/apoptotik, anti-metastatik ve gelişim düzenleyici etkilerini göstermiştir. Yine, diyabet ve felç patofizyolojisi üzerindeki olumlu etkisi, bütün genom analizlerinden çıkarılabilir (Turkez, 2019).



Şekil 12. Bor Nitrür (BN) nanopartiküllerin SEM görüntüsü (Turkez, 2019)

KAYNAKLAR

Aksoy, B., A. Paşahan, Ö. Güngör, S. Köytepe and T. Seçkin (2017). "A novel electrochemical biosensor based on polyimide-boron nitride composite membranes." International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials **66**(4): 203-212.

Akyıldız, U. and N. Sevinç (2011). "Effect of sodium carbonate on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Turkish J. Eng. Env. Sci. **35 (**199 – 207.

An, W. Z., B. Han, K. Li, S. Akhtar, Y. Zhang, X. Zhang, X. L. Sha and L. Gao (2017). "The protective study about alleviation of simvastatin on the damages of PEG-BNs in mice." Environmental Toxicology and Pharmacology **53**: 64-73.

Atila, A., Z. Halici, E. Cadirci, E. Karakus, S. S. Palabiyik, N. Ay, F. Bakan and S. Yilmaz (2016). "Study of the boron levels in serum after implantation of different ratios nano-hexagonal boron nitride-hydroxy apatite in rat femurs." Mater Sci Eng C Mater Biol Appl **58**: 1082-1089.

Atila, A., Z. Halici, E. Cadirci, E. Karakus, S. S. Palabiyik, N. Ay, F. Bakan and S. Yilmaz (2016). "Study of the boron levels in serum after implantation of different ratios nano-hexagonal boron nitride-hydroxy apatite in rat femurs." Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications **58**: 1082-1089.

Aydoğdu, A. (1993). Production of Boron Nitride. Doktora Tezi, ODTÜ.

Aydoğdu, A. and N. Sevinç (2003). "Carbothermic formation of boron nitride." Journal of the European Ceramic Society **23**(16): 3153-3161.

Bakan, F., M. Sezen, M. Gecgin, Y. Goncu and N. Ay (2017). "Structural and Chemical Analysis of Hydroxyapatite (HA)-Boron Nitride (BN) Nanocomposites Sintered Under Different Atmospheric Conditions." Microscopy and Microanalysis **23**(5): 891-899.

Bakan F., S. M., Geçgin M., Göncü Y., Ay N., (2015). "Electrophoretic Coating of Hyroxyapatite-BoronNitride Nanocomposites on Titanium Implants, ." TechConnect Briefs 2015, : 274-277.

Bundy, F. P. and R. H. W. Jr. (1963). "Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride to Denser Forms." The Journal of Chemical Physics **38**(5): 1144-1149.

Camurlu, H. E. (2011). "Effect of Na2CO3 on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid." Ceramics International **37**(6): 1993-1999.

Chen, X., P. Wu, M. Rousseas, D. Okawa, Z. Gartner, A. Zettl and C. R. Bertozzi (2009). "Boron Nitride Nanotubes Are Noncytotoxic and Can Be Functionalized for Interaction with Proteins and Cells." Journal of the American Chemical Society **131**(3): 890-+.

Choi, J.-Y., S.-J. L. Kang, O. Fukunaga, J.-K. Park and K. Y. Eun (1993). "Effect of B2O3 and hBN Crystallinity on cBN Synthesis." Journal of the American Ceramic Society **76**(10): 2525-2528.

Chopra, N. G., R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie and A. Zettl (1995). "Boron Nitride Nanotubes." Science **269**(5226): 966-967.

Chuhei, O. and N. Ayato (1997). "Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces." Journal of Physics: Condensed Matter **9**(1): 1.

Ciofani, G., S. Danti, D. D'Alessandro, S. Moscato and A. Menciassi (2010). "Assessing cytotoxicity of boron nitride nanotubes: Interference with the MTT assay." Biochemical and Biophysical Research Communications **394**(2): 405-411.

Ciofani, G., S. Danti, S. Nitti, B. Mazzolai, V. Mattoli and M. Giorgi (2013). "Biocompatibility of boron nitride nanotubes: An up-date of in vivo toxicological investigation." International Journal of Pharmaceutics **444**(1-2): 85-88.
Ciofani, G., S. Danti, L. Ricotti, D. D'Alessandro, S. Moscato, S. Berrettini, V. Mattoli and A. Menciassi (2011). "Boron Nitride Nanotubes: Production, Properties, Biological Interactions and Potential Applications as Therapeutic Agents in Brain Diseases." Current Nanoscience **7**(1): 94-109.
Ciofani, G., S. Del Turco, G. G. Genchi, D. D'Alessandro, G. Basta and V. Mattoli (2012). "Transferrin-conjugated boron nitride nanotubes: Protein grafting, characterization, and interaction with human endothelial cells." International Journal of Pharmaceutics **436**(1-2): 444-453.
Ciofani, G., V. Raffa, A. Menciassi and A. Cuschieri (2008). "Cytocompatibility, Interactions, and Uptake of Polyethyleneimine-Coated Boron Nitride Nanotubes by Living Cells: Confirmation of Their Potential for Biomedical Applications." Biotechnology and Bioengineering **101**(4): 850-858.
Condon, J. B., C. E. Holcombe, D. H. Johnson and L. M. Steckel (1976). "The kinetics of the boron plus nitrogen reaction." Inorganic Chemistry **15**(9): 2173-2179.
Çamurlu, H. E., N. Sevinç and Y. Topkaya (2008). "Effect of calcium carbonate addition on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Journal of the European Ceramic Society **28**(3): 679-689.
Çamurlu, H. E., Y. Topkaya and N. Sevinç (2009). "Catalytic effect of alkaline earth oxides on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Ceramics International **35**(6): 2271-2275.
Del Turco, S., G. Ciofani, V. Cappello, M. Gemmi, T. Cervelli, C. Saponaro, S. Nitti, B. Mazzolai, G. Basta and V. Mattoli (2013). "Cytocompatibility evaluation of glycol-chitosan coated boron nitride nanotubes in human endothelial cells." Colloids Surf B Biointerfaces **111**: 142-149.
Demir, E. and R. Marcos (2018). "Antigenotoxic potential of boron nitride nanotubes." Nanotoxicology **12**(8): 868-884.
Dobrzhinetskaya, L. F., R. Wirth, J. S. Yang, H. W. Green, I. D. Hutcheon, P. K. Weber and E. S. Grew (2014). "Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle." American Mineralogist **99**(4): 764-772.
Eichler, J. and C. Lesniak (2008). "Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications." Journal of the European Ceramic Society **28**(5): 1105-1109.
Emanet, M., O. Sen, Z. Cobandede and M. Culha (2015). "Interaction of carbohydrate modified boron nitride nanotubes with living cells." Colloids and Surfaces B-Biointerfaces **134**: 440-446.
Ertug, B. and O. Addemir (2003). "Hegzagonal Bor Nitrür Seramik Tozlarının Temel Endüstriyel Üretim Yöntemleri." Metallurji **136**: 4.
Ferah, I. (2015). The Effects of Boron Nitride and/or Hydroxyapatite Compounds on Experimentally Induced Osteomyelitis Following Open Femoral Fracture in Rats. Doktora Tezi, Atatürk University.
Ferreira, C. J., V. C. B. Leitune, G. d. S. Balbinot, F. W. Degrazia, M. Arakelyan, S. Sauro and F. Mezzomo Collares (2019). "Antibacterial and Remineralizing Fillers in Experimental Orthodontic Adhesives." Materials **12**(4): 652.
Fischnaller, M., R. Bakry and G. K. Bonn (2016). "A simple method for the enrichment of bisphenols using boron nitride." Food Chem **194**: 149-155.
Fischnaller, M., R. Kock, R. Bakry and G. K. Bonn (2014). "Enrichment and desalting of tryptic protein digests and the protein depletion using boron nitride." Anal Chim Acta **823**: 40-50.
Fiume, M. M., W. F. Bergfeld, D. V. Belsito, R. A. Hill, C. D. Klaassen, D. C. Liebler, J. G. Marks, R. C. Shank, T. J. Slaga, P. W. Snyder and F. A. Andersen (2015). "Safety Assessment of Boron Nitride as Used in Cosmetics." International Journal of Toxicology **34**(3_suppl): 53S-60S.
Gao, L. and J. Li (2003). "Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder." Journal of the American Ceramic Society **86**(11): 1982-1984.
Gautam, C., D. Chakravarty, A. Gautam, C. S. Tiwary, C. F. Woellner, V. K. Mishra, N. Ahmad, S. Ozden, S. Jose, S. Biradar, R. Vajtai, R. Trivedi, D. S. Galvao and P. M. Ajayan (2018). "Synthesis and 3D Interconnected Nanostructured h-BN-Based Biocomposites by Low-Temperature Plasma Sintering: Bone Regeneration Applications." Acs Omega **3**(6): 6013-6021.
Geçgin, M., Y. Göncü and N. AY (2016). AC Electrophoretic Deposition of Nano Hydroxyapatite-nano Hexagonal Boron Nitride on Titanium. 6th international Congress on Ceramics, , Almanya.
Goldberg, D., Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, K. Tamiya and H. Yusa (1997). "Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation." Chemical Physics Letters **279**(3): 191-196.

Goncu, Y., M. Gecgin, F. Bakan and N. Ay (2017). "Electrophoretic deposition of hydroxyapatite-hexagonal boron nitride composite coatings on Ti substrate." Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications **79**: 343-353.
Halici, Z., E. Cadirci, E. Karakus, Y. Bayir, A. Albayrak, A. Aydin, B. Polat and N. Ay (2015). "Effects of Boron Nitride and/or Hydroxyapatite Plaques on Bone Healing in Rats with Femoral Fracture." Osteoporosis International **26**: S341-S341.
Halici, Z., B. Polat, E. Karakus, Y. Bayir, A. Albayrak, A. Aydin, E. Cadirci and N. Ay (2015). "Effects of Boron Nitride and/or Hydroxyapatite Compounds on Bone Defect Model of Rats." Osteoporosis International **26**: S345-S346.
Hu, J. Q., Q. Y. Lu, K. B. Tang, S. H. Yu, Y. T. Qian, G. E. Zhou, X. M. Liu and J. X. Wu (1999). "Synthesis and characterization of nanocrystalline boron nitride." Journal of Solid State Chemistry **148**(2): 325-328.
Huang, J. Y. and Y. T. Zhu (2002). "Atomic-Scale Structural Investigations on the Nucleation of Cubic Boron Nitride from Amorphous Boron Nitride under High Pressures and Temperatures." Chemistry of Materials **14**(4): 1873-1878.
Hubacek, M. and M. Ueki (1996). "Chemical reactions in hexagonal boron nitride system." Journal of Solid State Chemistry **123**(2): 215-222.
Izyumskaya, N., D. O. Demchenko, S. Das, Ü. Özgür, V. Avrutin and H. Morkoç (2017). "Recent Development of Boron Nitride towards Electronic Applications." Advanced Electronic Materials **3**(5): 1600485.
Jing, L., H. Li, R. Y. Tay, B. Sun, S. H. Tsang, O. Cometto, J. Lin, E. H. T. Teo and A. I. Y. Tok (2017). "Biocompatible Hydroxylated Boron Nitride Nanosheets/Poly(vinyl alcohol) Interpenetrating Hydrogels with Enhanced Mechanical and Thermal Responses." Acs Nano **11**(4): 3742-3751.
Karabay, Z. A., G. Fidan, H. Kalafatlar, Y. Göncü and N. Ay (2017). Environmentally Friendly New Generation Copper Free Antifouling Paints, Industrial Paint, Powder Coating, Surface treatment Chemicals. Paint Applications and Coating Technologies. Turkey.

.
Karabay, Z. A., Y. Göncü, G. Fidan and N. Ay (2018). The effect of nanomaterials in antifouling paints. Paintistanbul and Turkcoat kongresi, , Istanbul, Turkey.
Khan, M. H., H. K. Liu, X. Sun, Y. Yamauchi, Y. Bando, D. Golberg and Z. Huang (2017). "Few-atomic-layered hexagonal boron nitride: CVD growth, characterization, and applications." Materials Today **20**(10): 611-628.
Kim, K. K., A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J. F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios and J. Kong (2012). "Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition." Nano Letters **12**(1): 161-166.
Kivanc, M., B. Barutca, A. T. Koparal, Y. Goncu, S. H. Bostanci and N. Ay (2018). "Effects of hexagonal boron nitride nanoparticles on antimicrobial and antibiofilm activities, cell viability." Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications **91**: 115-124.
Kumbhakar, P., A. K. Kole, C. S. Tiwary, S. Biswas, S. Vinod, J. Taha-Tijerina, U. Chatterjee and P. M. Ajayan (2015). "Nonlinear Optical Properties and Temperature-Dependent UV–Vis Absorption and Photoluminescence Emission in 2D Hexagonal Boron Nitride Nanosheets." Advanced Optical Materials **3**(6): 828-835.
Lahiri, D., V. Singh, A. P. Benaduce, S. Seal, L. Kos and A. Agarwal (2011). "Boron nitride nanotube reinforced hydroxyapatite composite: Mechanical and tribological performance and in-vitro biocompatibility to osteoblasts." Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials **4**(1): 44-56.
Li, Q., W. Luo, L. Su, J. Chen, K.-C. Chou and X. Hou (2016). "An amperometric glucose enzyme biosensor based on porous hexagonal boron nitride whiskers decorated with Pt nanoparticles." RSC Advances **6**(95): 92748-92753.
Li, X., X. P. Wang, X. F. Jiang, M. Yamaguchi, A. Ito, Y. Bando and D. Golberg (2016). "Boron nitride nanotube-enhanced osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells." Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials **104**(2): 323-329.
Lian, J., T. Kim, X. Liu, J. Ma and W. Zheng (2009). "Ionothermal Synthesis of Turbostratic Boron Nitride Nanoflakes at Low Temperature." The Journal of Physical Chemistry C **113**(21): 9135-9140.
Lipp, A., K. A. Schwetz and K. Hunold (1989). "Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications." Journal of the European Ceramic Society **5**(1): 3-9.

Loiseau, A., F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug and H. Pascard (1996). "Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge." Physical Review Letters **76**(25): 4737-4740.
Lu, T., L. B. Wang, Y. Jiang, Q. W. Liu and C. J. Huang (2016). "Hexagonal boron nitride nanoplates as emerging biological nanovectors and their potential applications in biomedicine." Journal of Materials Chemistry B **4**(36): 6103-6110.
Maniccia, L. and D. W. Pultz (2007). Process for producing boron nitride. US7297317B2, USA, Momentive Performance Materials Inc 4.
Mateti, S., C. S. Wong, Z. Liu, W. R. Yang, Y. C. Li, L. H. Li and Y. Chen (2018). "Biocompatibility of boron nitride nanosheets." Nano Research **11**(1): 334-342.
Mirkarimi, P. B., K. F. McCarty and D. L. Medlin (1997). "Review of advances in cubic boron nitride film synthesis." Materials Science and Engineering: R: Reports **21**(2): 47-100.
Paine, R. T. and C. K. Narula (1990). "Synthetic routes to boron nitride." Chemical Reviews **90**(1): 73-91.
Pakdel, A., Y. Bando and D. Golberg (2014). "Nano boron nitride flatland." Chemical Society Reviews **43**(3): 934-959.
Pakdel, A., C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Nakayama and D. Golberg (2011). "Boron Nitride Nanosheet Coatings with Controllable Water Repellency." Acs Nano **5**(8): 6507-6515.
Panchal, M. B. and S. H. Upadhyay (2014). "Boron nitride nanotube-based biosensing of various bacterium/viruses: continuum modelling-based simulation approach." IET Nanobiotechnol **8**(3): 143-148.
Panchal, M. B. and S. H. Upadhyay (2014). "Boron nitride nanotube-based biosensor for acetone detection: molecular structural mechanics-based simulation." Molecular Simulation **40**(13): 1035-1042.
Pultz, D. W., J. L. Maniccia, C. Raman and A. Murugaiah (2008). Process for Producing Boron Nitride. US7341702B2,USA, Momentive Performance Materials Inc
Raddaha, N. S., L. Cordero-Arias, S. Cabanas-Polo, S. Virtanen, J. A. Roether and A. R. Boccaccini (2014). "Electrophoretic Deposition of Chitosan/h-BN and Chitosan/h-BN/TiO2 Composite Coatings on Stainless Steel (316L) Substrates." Materials **7**(3): 1814-1829.
Rasel, M. A. I., T. Li, T. D. Nguyen, S. Singh, Y. H. Zhou, Y. Xiao and Y. T. Gu (2015). "Biophysical response of living cells to boron nitride nanoparticles: uptake mechanism and bio-mechanical characterization." Journal of Nanoparticle Research **17**(11).
Rocca, A., A. Marino, S. Del Turco, V. Cappello, P. Parlanti, M. Pellegrino, D. Golberg, V. Mattoli and G. Ciofani (2016). "Pectin-coated boron nitride nanotubes: In vitro cyto-/immune-compatibility on RAW 264.7 macrophages." Biochimica Et Biophysica Acta-General Subjects **1860**(4): 775-784.
Shi, L., Y. L. Gu, L. Y. Chen, Y. T. Qian, Z. H. Yang and J. H. Ma (2004). "Synthesis and morphology control of nanocrystalline boron nitride." Journal of Solid State Chemistry **177**(3): 721-724.
Shi, Y., C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. Li, Z.-Y. Juang, M. S. Dresselhaus, L.-J. Li and J. Kong (2010). "Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition." Nano Letters **10**(10): 4134-4139.
Singh, B., G. Kaur, P. Singh, K. Singh, B. Kumar, A. Vij, M. Kumar, R. Bala, R. Meena, A. Singh, A. Thakur and A. Kumar (2016). "Nanostructured Boron Nitride With High Water Dispersibility For Boron Neutron Capture Therapy." Scientific Reports **6**: 35535.
Song, L., L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson and P. M. Ajayan (2010). "Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers." Nano Letters **10**(8): 3209-3215.
Sumiya, H., S. Uesaka and S. Satoh (2000). "Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method." Journal of Materials Science **35**(5): 1181-1186.
Tagawa, H. and O. Itouji (1962). "The Formation and Crystalline Nature of Boron Nitride in the Reaction of Boron Oxide with Sodium Amide." Bulletin of the Chemical Society of Japan **35**(9): 1536-1540.
Tang, C. C., M. L. de la Chapelle, P. Li, Y. M. Liu, H. Y. Dang and S. S. Fan (2001). "Catalytic growth of nanotube and nanobamboo structures of boron nitride." Chemical Physics Letters **342**(5-6): 492-496.
Taniguchi, T., K. Kimoto, M. Tansho, S. Horiuchi and S. Yamaoka (2003). "Phase Transformation of Amorphous Boron Nitride under High Pressure." Chemistry of Materials **15**(14): 2744-2751.
Topcu, A., Z. Halici, E. Karakus, E. Cadirci and A. Dogan (2015). "Effects of Boron Nitride and/or Hydroxyapatite Compounds on Bone Defect in Osteoporotic Rats." Osteoporosis International **26**: S339-S340.
Töre, İ. (2006). Hexagonal Boron Nitride Powder Synthesis and Sintering Behaviours. PhD PhD, Anadolu University.

Turkez, H., M. E. Arslan, E. Sonmez, M. Acikyildiz, A. Tatar and F. Geyikoglu (2019). "Synthesis, characterization and cytotoxicity of boron nitride nanoparticles: emphasis on toxicogenomics." Cytotechnology **71**(1): 351-361.
Vel, L., G. Demazeau and J. Etourneau (1991). "Cubic boron nitride: synthesis, physicochemical properties and applications." Materials Science and Engineering: B **10**(2): 149-164.
Warner, T. E. and D. J. Fray (2000). "Nitriding of iron boride to hexagonal boron nitride." Journal of Materials Science **35**(21): 5341-5345.
Xu, L., Y. Peng, Z. Meng, D. Wang, W. Zhang and Y. Qian (2003). "Fabrication and characterization of hollow spherical boron nitride powders." Chemical Physics Letters **381**(1): 74-79.
Yayla, M., Z. Halici, E. Cadirci, E. Karakus and S. Demirci (2015). "Effects of Boron Nitride and/or Hydroxyapatite Compounds on Bone Formation in Rat Calvarial Defect Model." Osteoporosis International **26**: S338-S339.
Yola, M. L. and N. Atar (2018). "A novel detection approach for serotonin by graphene quantum dots/two-dimensional (2D) hexagonal boron nitride nanosheets with molecularly imprinted polymer." Applied Surface Science **458**: 648-655.
Yoo, S. C., Y. K. Park, C. Park, H. Ryu and S. H. Hong (2018). "Biomimetic Artificial Nacre: Boron Nitride Nanosheets/Gelatin Nanocomposites for Biomedical Applications." Advanced Functional Materials **28**(51).
Yoon, S. J. and A. Jha (1995). "Vapour-phase reduction and the synthesis of boron-based ceramic phases." Journal of Materials Science **30**(3): 607-614.
Yoon, S. J. and A. Jha (1996). "Vapour-phase reduction and the synthesis of boron-based ceramic phases." Journal of Materials Science **31**(9): 2265-2277.
Zhan, Y., J. Yan, M. Wu, L. Guo, Z. Lin, B. Qiu, G. Chen and K.-y. Wong (2017). "Boron nitride nanosheets as a platform for fluorescence sensing." Talanta **174**: 365-371.
Zhang, Y., Z. Xia, Q. Li, G. Gui, G. Zhao, S. Luo, M. Yang and L. Lin (2018). "Copper/hexagonal Boron Nitride Nanosheet Composite as an Electrochemical Sensor for Nitrite Determination Nitrit " Int. J. Electrochem. Sci. **13**: 10.
Zhang, Y. H., Z. Li, C. Chan, J. L. Ma, C. Y. Zhi, X. L. Cheng and J. Fan (2018). "Ordering of lipid membranes altered by boron nitride nanosheets." Physical Chemistry Chemical Physics **20**(6): 3903-3910.
Zhao, Z. Y., Z. G. Yang, Y. Wen and Y. H. Wang (2011). "Facile Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Nanoplates by Two-Step Route." Journal of the American Ceramic Society **94**(12): 4496-4501.

Investigation of Solid State Synthesis Parameters of Strontium Hexaboride Powders using $SrCO_3$ and $NaBH_4$

Stronsiyum Hekzaborür Tozlarının $SrCO_3$ ve $NaBH_4$ kullanılarak Katı Hal Sentezi ile Üretim Parametrelerinin Araştırılması

Nurşen Koç[1]

[1]Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (nkoc@ogu.edu.tr)

ÖZET

Bu çalışmada, SrB_6 tozları 900-1200°C sıcaklık aralığında katı hal sentezi yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Öncül malzeme olarak $SrCO_3$ and $NaBH_4$ kullanılmış ve üretim argon atmosferinde gercekleştirilmiştir. Kimyasal tepkime sonrası elde edilen ürünler birkaç kez hidroklorik asit, alkol ve damıtık su ile yıkanmıştır. Yapısal özellikler taramalı elektron mikroskobu(TEM), kristal yapılar X-ışını kırınım yöntemi ile belirlenmiştir.

ABSTRACT

In this study, SrB_6 powders were synthesized by solid state reaction in the temperature range 900-1200°C. The synthesis was carried out under Ar atmosphere with $SrCO_3$ and $NaBH_4$ as the reactants. After reaction the products were washed several times by hydrochloric acid, distilled water and anhydrous alcohol. Morphological and crystallographic properties of SrB_6 powders were characterized by using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) techniques respectively.

GİRİŞ

Stronsiyum hekzaborür geleneksel uygulamaların yanı sıra yeni teknoloji sistemlerinde gelecek vaad eden önemli bir borürdür. Metal üretim süreçlerinde, magnezyum alaşımlarında oksijen giderici olarak kullanılırken, yüksek sıcaklık yalıtım malzemesi olarak ileri teknolojik sistemlerde, hidrojen depolama sistemlerinde de kullanım alanı bulmaktadır. Alkali borürler grubunun bir üyesi olan SrB_6 ilk üretilen borürlerden birisidir ve ilk kez boratların aliminyum ile indirgenmesi sonucu elektrik ark ocaklarında sentezlenmiştir (Moissan vd., 1897). Uygulama alanlarının artması ile yeni üretim yöntemlerin geliştirilmesi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Yöntemin seçimini belirleyen temel faktörler üretim maliyeti, üretimdeki verim ve tek partideki üretim miktarıdır. Kullanılan yöntem ve seçilen yöntemde kullanılan öncül kimyasallar sisteme farklı safsızlıklar taşıdığı için son kullanım alanı da, üretim yöntemini seçilirken dikkate alınmadır.

Toprak alkali hekzaborürleri, geleneksel olarak element halindeki metalin, yine elementel bor ile katı hal tepkimesi sonucunda üretilirler. Bu tür sistemlerin dezavantajı, elementel bileşenlerin pahalı olmasıdır olmasıdır(Gürsoy vd. 2015). Günümüzde en yaygın olarak kullanılan üretim yöntemlerinden biri, bor karbür ile indirgeme tekniğidir (ZHENG vd.2002). Üretim sırasında bor kayıpları olmadığı için endüstriyel uygulamalar en uygun yöntemlerden birisidir. Literatürdeki tüm bor karbürle ilgili çalışmalar, üretilen ürün ile kullanılan indirgeyici bor karbürün tane boyutu arasında bağlantı olduğunu göstermektedir, bu nedenle mikron boyutunda hekzaborür sentezlemek, ancak mikron boyutlu bor karbür kullanımı ile mümkün olmaktadır(Lin vd. 2009).

Bor kaynağı olarak $NaBH_4$ kullanımı, hem hidrotermal, hemde katı hal sentezi yöntemleri kullanılarak hekzaborür üretimini mümkün kılmaktadır(Zhang vd.2009, Lihong vd. 2016). Bu tekniklerin en büyük avantajı öğütme gerektirmeden sinterlenebilen toz üretimini mümkün

kılmasıdır ve özellikle ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan seramiklerin üretiminde kullanılabilecek tozları sentezlemeye uygun olmalarıdır.

Bu çalışmada mikron altı ve büyük miktarlarda stronsiyum hekzaborür üretimine uygun katı hal sentezi yöntemi, toz üretim yöntemi olarak seçilmiş, öncül kimyasallar olarak $SrCO_3$ ve $NaBH_4$ kullanılmıştır. Ülkemiz bor kaynaklarının yanı sıra zengin alkali karbonatları ve alkali sülfat yataklarına sahiptir. Katma değeri yüksek bor bileşiklerinin üretimini hedeflediğimiz çalışmalarımızda bu kaynaklarında değerlendirilmesini eş zamanlı olarak hedeflenmiş ve bu çalışmada selestit cevherinden sentezlenen stronsiyum karbonat stronsiyum kaynağı olarak seçilmiştir (Yilmaz vd., 2017).

YÖNTEM

Öncü malzemelerin hazırlanmasında bor kaynağı olarak $NaBH_4$ stronsiyum kaynağı olarak $SrCO_3$ kullanılmıştır. B/Sr oranı altı olacak şekilde 5 gram toz karışımı agat havanda kuru olarak karıştırılmış ve 100 MPa basınç altında preslenerek başlangıç malzemeleri hazırlanmıştır. Argon atmosferinde 900-1200°C'de 4 saat ısıl işleme tabi tutulan örnekler fırında soğutulmuşlardır.

Deneysel çalışmaların her aşamasında elde edilen ürünlerin içerdiği fazlar X – ışını kırınımı ile belirlenmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde örneklerin borat fazları içerdiği gözlemlenmiş ve 2 molarlık hidroklorik asitle utrason banyosunda yıkanarak safsızlıklarından arındırıldıktan sonra SrB_6 verimleri hesaplanmıştır. Üretim veriminin en yüksek olduğu örneklerin morfolojileri elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiş ve eş zamanlı olarak ürünün içerdiği elementler EDS kullanılarak saptanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bir malzeme üretimi için deney sıcaklıklarının belirlenmesi için ilk yapılması gereken eş zamanlı ısıl analizdir. Ancak $NaBH_4$'rün ısıl analiz krozeleri ile tepkimeye girme olasılığının olması ve tepkime sonrası ortaya çıkacak sodyum gazının ısıl analiz cihazlarına zarar vermesi olasılığı göz önünde bulundurularak ön çalışmalarda deney sıcaklığı sodyumun buharlaşma sıcaklığının üstünde 1100°C olarak seçilmiş ve alumina, grafit ve bor nitrür kroze kullanılarak 3 adet ön çalışma yapılmıştır. Al_2O_3 krozenin kullanıldığı örneğin, XRD deseninde saf SrB_6 fazı saptanmış olmasına karşın EDS analizi sonuçlarında yüksek oranda aluminyum, oksijen ve sodyum içerdiği görülmüştür. Grafit krozede yapılan ısıl işlem sonucunda ise EDS analizlerinde karbon saptanmıştır. Bor nitrür krozenin bu deneysel çalışmalar için en güvenilir kroze olduğu belirlenmiş ve tüm deneysel çalışmalarda BN kroze kullanılmıştır.

Sistemde olası tepkimelerin oluştuğu sıcaklıkların belirlenmesi ve deneysel çalışmalarda çalışılacak sıcaklık aralıklarının seçimi için literatür araştırması yapılarak $NaBH_4$'rün sıcaklık artışı sırasındaki davranışı belirlenmiştir. Sodyum bor hidrür sıcaklık artışına bağlı olarak 1-2 nolu denklemler sonucu bozunur ve bor, sodyum hidrür ve hidrojene dönüşür (Lihong, vd.2014). Sıcaklığın 471°C'ye ulaşması durumunda 1 nolu denklem doğrultusunda NaH ve BH_3 bileşiklerine ayrışır.

$$NaBH_4\ (\text{katı}) \xrightarrow{471°C} NaH(\text{katı}) + BH_3\text{katı}) \qquad (1)$$

Kararsız bir yapıya sahip olan BH_3 sıcaklığın 537°C üzerine çıkmasıyla 2 nolu denklem doğrultusunda bozunarak bor ve hidrojen gazını oluşturur.

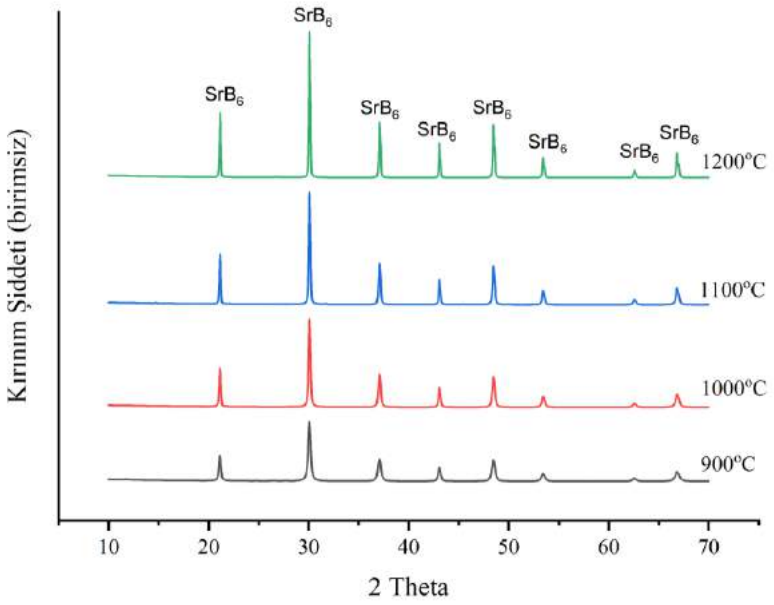
$$BH_3(\text{katı}) \xrightarrow{537°C} B(\text{katı}) + \frac{3}{2} H_2 \qquad (2)$$

Hekzaborür oluşumu ise, sistemin içerdiği katyona bağlı olarak farklı sıcaklıklarda gerçekleşebilir. İndirgenme sonucu ortaya çıkacak olan sodyumun reaksiyon ortamından uzaklaşarak sodyum borat bileşikleri oluşturmaması için bu çalışmada başlangıç sıcaklığı olarak sodyumun buharlaşma sıcaklığı olan 900°C seçilmiştir. Stronsiyum hekzaborür oluşumunun aşağıdaki tepkime doğrultusunda gerçekleştiği düşünülmektedir.

$$SrCO_3(\text{katı}) + 6NaBH_4\ (\text{katı}) \rightarrow SrB_6\ (\text{katı}) + 4Na(\text{gaz}) + Na_2CO_3(\text{sıvı}) + 12H_2$$

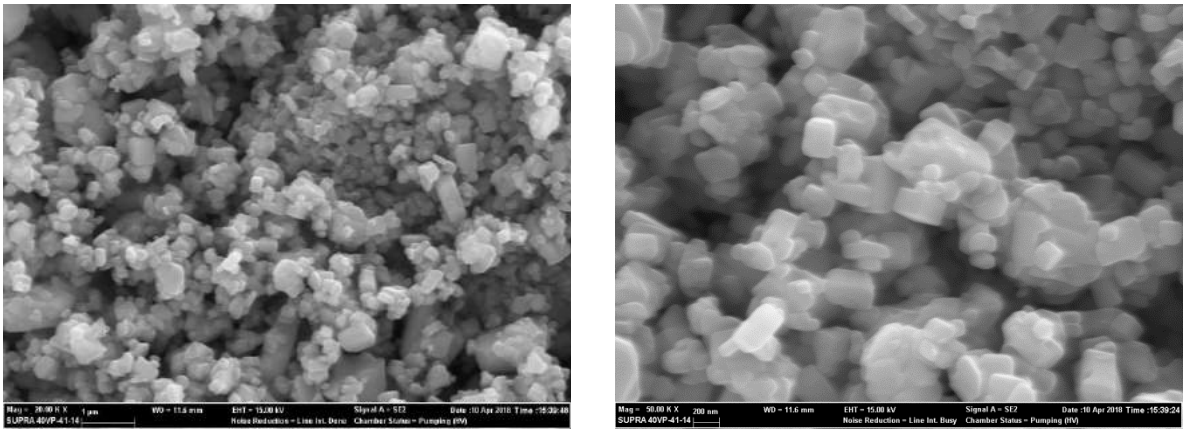
Hekzaborür oluşumu sırasında açığa çıkan sodyumun buharlaşarak deney tüpünün soğuk bölgesinde yoğunlaştığı deneysel çalışmalar sırasında gözlemlenmiştir. Yapıdaki sodyum karbonat soğuyarak amorf faz oluşturduğundan XRD kırınım yöntemi ile örnekler içerisindeki varlığı saptanamamış olsada EDS analizi ile asitle yıkama yapılmamış örneklerinde sodyum ve oksijen saptanmıştır. Bu nedenle tüm örneklerin XRD kırınım bilgileri 2 mol hidroklorikasit ile yıkandıktan sonra toplanmıştır.

Hazırlanan öncü malzemeler, 900-1200ºC'de 4 saat boyunca argon atmosferinde BN kroze içerisinde ısıl işleme tabii tutulduktan sonra ultrason banyosunda 2 molarlık HCL çözeltisi ile temizlenip, damıtık su ve alkol ile defalarca yıkanarak 100 ºC'de kurutulan SrB_6'nın ağırlığı belirlenerek seçilen sıcaklıkta ve 4 saatte oluşan stronsiyum hekzaborür miktarı belirlenmiştir. 900°C de verim % 32 olarak hesaplanmış, sıcaklık artırılarak deneyler tekrarlanmıştır. 1200°C'de elde edilen örnekte SrB_6 üretim verimi %92 olarak bulunmuş ve seçilen sıcaklık aralığı ve 4 saatlik ısıl işlem sonucu, verimin en yüksek olduğu sıcaklıklığın 1200°C olduğu saptanmıştır. 1150 ºC'de kontrol amaçlı sentezlenen örneğin verimi ise %90 olarak hesaplanmıştır. Asitle yıkama sonucu içerdiği safsızlıklardan temizlenen örneklerin X- ışınları kırınım desenleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. 900-1200°C'de 4 saatte argon atmosferinde sentezlenen SrB_6 tozlarının XRD desenleri.

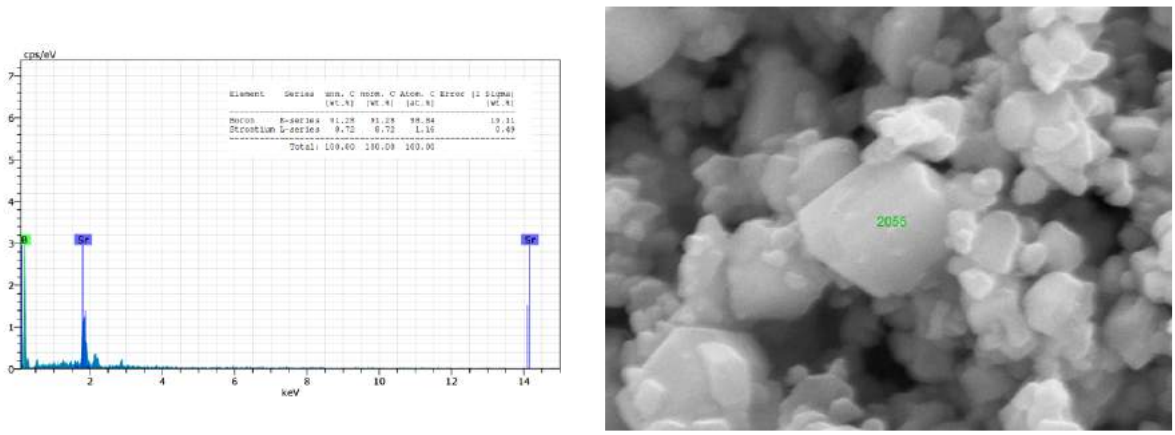
XRD kırınım desenleri incelendiğinde tüm sıcaklıklarda elde edilen örneklerin sadece stronsiyum hekzaborür içerdiği gözlemlenmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak kırınım şiddetleri artmıştır. Tüm XRD desenleri ürünlerin safsızlık içermediğini göstermektedir. 1200°C'de sentezlenen örnek taramalı elektron mikroskobu ile incelenerek tane yapısı ve boyutu belirlenmiştir. 1200°C'de bu örneğe ait taramalı elektrom mikroskobu görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 2. 1200°C'de 4 saat ısıl işlem sonrası sentezlenen örneklerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.

Şekil 2-a da örneğin genel görüntüsü verilmiştir, yapı hekzaborürlerin karakteristik kübik tane yapısına uymaktadır ve tane boyutları bir mikronun altındadır. Şekil 2-b'de ise 50000 büyütmedeki fotoğraf yapıyı daha detaylı olarak göstermektedir. Ayrıca, yapıdaki elementleri belirlemek amacıyla EDS analizi alınmıştır(Şekil 3), oksit fazların varlığı oksijen ile sodyum içeren fazın varlığı ise sodyum analizi ile belirlemeye çalışılmıştır.



Şekil 3. 1200°C'de 4 saat ısıl işlem sonrası sentezlenen örnekten elde edilen EDS analizi.

Şekil 3'de verilen EDS analizi sonuçlarında yapıda oksijen ve sodyum saptanamamıştır. Isıl işlem sonrası yapılan kalıntı faz temizleme işlemlerinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

SONUÇLAR

Deneysel çalışmaların sonunda, yüksek saflık ve mikron altı boyutta stronsiyum hekzaborür üretimi gerçekleştirilmiştir. Böylece ülkemizdeki bir başka doğal kaynak olan selestit cevherinin de değerlendirebildiği teknolojik uygulamalarda önemli bir yere sahip olan hekzaborür bileşiği sentezlenmişti. Sentezlenen tozların tane boyutları öğütme gerektirmeksizin sinterleme çalışmalarına uygundur. Üretilen hekzaborür tozlarından ileri teknolojik uygulamalarda kullanılabilecek seramikler üretilebilir. Bu konudaki çalışmalarımız bu yönde devam etmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 2016-1072 nolu proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Lin, Z. Guanghui, M., Huashun, Y., Reaction mechanism and size control of CaB_6 micron powder synthesized by the boroncarbide method. Ceramics International, 35, 3533-3536, (2009).

Lihong Bao , Wurentuya,Wei Wei, O. Tegus .,A new route for the synthesis of submicron-sized LaB_6. Materials Characterization 97, 69–73, (2014)

Lihong Bao, Xiaoping Qia, Tanaa, Luomeng Chaob, O. Tegusa., Synthesis, Magnetic and Optical Properties of Nanocrystalline Alkaline-Earth Hexaborides. CrystEngComm 7, (2016)

Maofeng Zhang, XiaoqingWang, XianwenZhang, PengfeiWang, ShenglinXiong, Liang Shi, YitaiQian . Direct low-temperature synthesis of RB_6 (R=Ce,Pr,Nd)nanocubes and nanoparticles. Journal of Solid State Chemistry 182, 3098–3104, (2009)

Moissan H and Williams P, Sur la préparation et les propriétés des borures de calcium, de strontium et de baryum. 1897: Gauthier-Villars.

M. Gürsoy, M.Takeda, B.Albert., High-pressure densified solid solutions of alkaline earth hexaborides (Ca/Sr,Ca/Ba, Sr/Ba) and their high-temperature thermoelectric properties. Journal of Solid State Chemistry 221, 191-195, (2015).

Zheng, S., Min, G., Zou, Z., Yu, H., Han, J., Synthesis of calcium hexaboride powder via the reaction of calcium carbonate with boron carbide and carbon; J. Am. Ceram. Soc., 84 [11], 2725-27, (2001).

Yilmaz, D., Koç, N., Turan, S., Synthesis Of Strontium Borate With Use Of The Turkish Celestite And Boric Acid, 2nd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'17), October 11-13, 2017, Nevşehir, Turkey.

Pressureless Sintering and Properties of SiC-B_4C Composites and Ballistic Effects

Maksude Cerit[1] , Melis Akgünlü[2], Cem Sapmaz[3]

[1] Nurol Technologies Inc., Ogulbey Mah. Ogulbey Kume Evleri No: 337/C, Golbasi, Ankara, Turkey (maksude.cerit@nurolteknoloji.com)

[2] Nurol Technologies Inc., Ogulbey Mah. Ogulbey Kume Evleri No: 337/C, Golbasi, Ankara, Turkey (melis.akgunlu@nurolteknoloji.com)

[3] Nurol Technologies Inc., Ogulbey Mah. Ogulbey Kume Evleri No: 337/C, Golbasi, Ankara, Turkey (cem.sapmaz@nurolteknoloji.com)

ABSTRACT

Although Silicon Carbide (SiC) is a significant ceramic material, due to its low fracture toughness, its mechanical and ballistic properties still need to be improved. The existence of %25 boron carbide ceramic phase with sinter additives had an improvement on fracture properties of SiC ceramics. A range of SiC–B4C composites were prepared by pressureless sintering at 2050-2150 ºC, using different sintering additives. Relative densities of as-sintered materials with TiC, Al additives exceed 96% of theoretical. Microstructures of the SiC–B4C composites were analyzed by optical microscope and SEM. Mechanical properties like hardness, elastic modulus and fracture toughness were determined and compared to SiC based ceramic. Ballistic tests on the final products were done using 7.62x63 M2 AP bullets (3 shots) according to NIJ Standart 0101.04.

INTRODUCTION

Ceramics offer many promising properties for armor applications, such as high specific stiffness, high specific strength, high hardness, and chemical inertness. The unique combination of the low density, superior hardness, and high compressive strength has made wide varieties of ceramics primary candidates for armor systems that are subject to ballistic threats. If properly designed, ceramic armors can erode or fragment armor piecing projectiles and spatially spread the impact energy.

Common ceramic materials used for armour systems are aluminium oxide (Al2O3), known as alumina, silicon carbide (SiC), and boron carbide (B4C). Of these, the most widely used is alumina, due to its comparatively low cost of manufacture and effectiveness in protecting against common battlefield threats. Silicon carbide is of lower density and able to resist higher energy impacts but is more expensive. Finally, boron carbide has very low density and high impact resistance, but the high cost often restricts it to applications where weight-saving is critical, such as in aircraft [1]. New ceramic materials are currently in development to improve on these baseline materials.

SiC ceramics have been used in industry because of their favorable properties such as high elastic modulus and hardness, good thermal and chemical stability, high thermal conductivity, and relatively low thermal expansion coefficient [2]**.** SiC as well as B4C is a highly covalent bonded material which makes densification very difficult. Presently, the production of high density sintered SiC products cannot be achieved without using sintering additives.

Pressureless sintering of β-SiC with B and C, probably in the solid state, was first announced by Prochazka in 1975 [3]. Since then, many developments and advances in understanding pressureless sintering of SiC have been made. Other additive systems based on the B-C system have been investigated: B-C-Al system being the most prominent [4,5]. Liquid phase sintering with oxide additives, like Al_2O_3 and Y_2O_3, has also been extensively studied, mainly addressed to lowering SiC sintering temperature [6,7].

The objective of this study was to investigate ceramic composites based on SiC and B4C obtained by pressureless sintering. More precisely, our objective was to investigate the effects of boron carbide addition on SiC properties with the aim to define a SiC-based composite ceramic with improved properties useful for application in the armor field. In addition when compared to SiC ceramics, SiC-B4C composite also provides weight reduction due to its lower density.

METHODS

All samples were prepared with an α-SiC starting powder with d_{50} measured as 0,75µ. B4C powder was used with d_{50} value of 2,50µ. The sintering additives; TiC powder with a d_{50} 5µ, Al powder with a d_{50} 50µ and ZrO_2 powder with a d_{50} d_{50} 2µ were used. Compositions 0,50-1 wt% Al (R1), 3-6 wt% Al (R2), 3-6 wt% TiC (R3) and 3-6 wt% ZrO2 (R4) were investigated. An organic carbon source was added to all powder blends. B4C powder was used with a weight ratio %25 in all powder blends. A standart SiC powder, containing 0,5-1 wt% B4C and 1-2 wt% carbon was also prepared as reference (R). The powder mixtures were prepared by high shear mixer/granulator. After drying and sieving, the powders were uniaxially pressed at 100 MPa. Sintering of all parts was carried out in graphite trays in a graphite resistance furnace under Ar. A temperature range 2050-2150 ^{o}C with a hold time 1h was used for all samples.

The final densities of the sintered samples were determined by liquid (distilled water) immersion method (Archimedes' Principle). The theoretical densities were calculated from the densities of the starting phases by rule of mixtures. Microhardness of the samples with highest densities values was assessed by Vickers microindentation using load of 10kg. Microstructure of the sintered samples was examined by scanning electron microscopy and optical microscope. Elastic modulus of the samples were calculated by sound velocity measurements.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of relative density of the pressureless sintered composites were presented in (Table 1). In reference R, R1 and R3 materials, density increases below %96 further as the sintering temperature was raised to 2150 ^{o}C. This result suggests that 0,50-1 wt% Al and 3-6 wt% TiC sintering additives enhance densification for SiC-B4C composite.

Table 1. Relative densities of reference SiC and SiC-B4C composites after sintering

Composition	2050 ^{o}C (%)	2100 ^{o}C (%)	2150 ^{o}C (%)
R	94,2	98,2	98,4
R1	88,2	93,6	97,2
R2	84,2	89,6	93,5
R3	84,9	87,2	96,4
R4	78,4	81,9	83,8

Samples were polished metallographically, the final step lµ diamond slurry was used. Their optical micrographs (Figure 1) were used to determine pore distribution and additive homogeneity. On micrographs a 'pore' was seen to be any feature which appeared black or near black and TiC phase was seen as bright grey. The SiC-B4C-TiC (R3) and SiC-B4C-Al (R1) composites appeared to be the more versatile and easier to densify to low levels of porosity when compared to R2 and R4 composites.

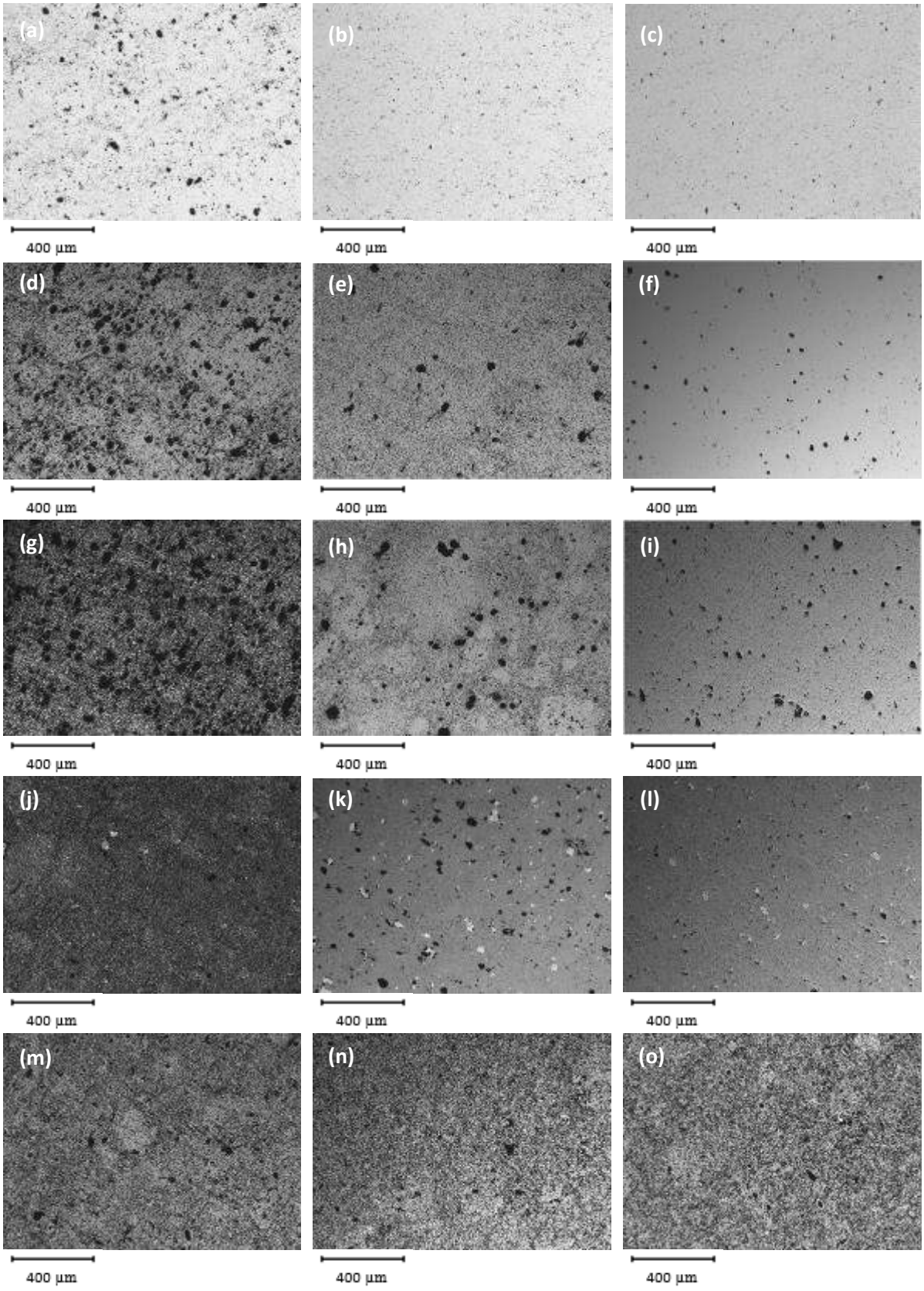


Fig. 1. Optical micrograph of SiC-B4C polished surfaces at 50 magnification (a, b, c) R at 2050 ^{o}C, 2100 ^{o}C, 2150 ^{o}C, (d, e, f) R1 at 2050 ^{o}C, 2100 ^{o}C, 2150 ^{o}C, (g, h, i) R2 at 2050 ^{o}C, 2100 ^{o}C, 2150 ^{o}C, (j, k, l) R3 at 2050 ^{o}C, 2100 ^{o}C 2150 ^{o}C, (m, n, o) R4 at 2050 ^{o}C, 2100 ^{o}C, 2150 ^{o}C,

TiC particles were randomly distributed in SiC matrix. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) line analyses were used across sample regions of interest to identify elemental variation between different regions. Grey regions were rich in silicon and carbon, black regions were rich in boron and carbon, white regions were rich in titanium, silicon and carbon (Figure 2). In order to identify second phases, further investigation was required.

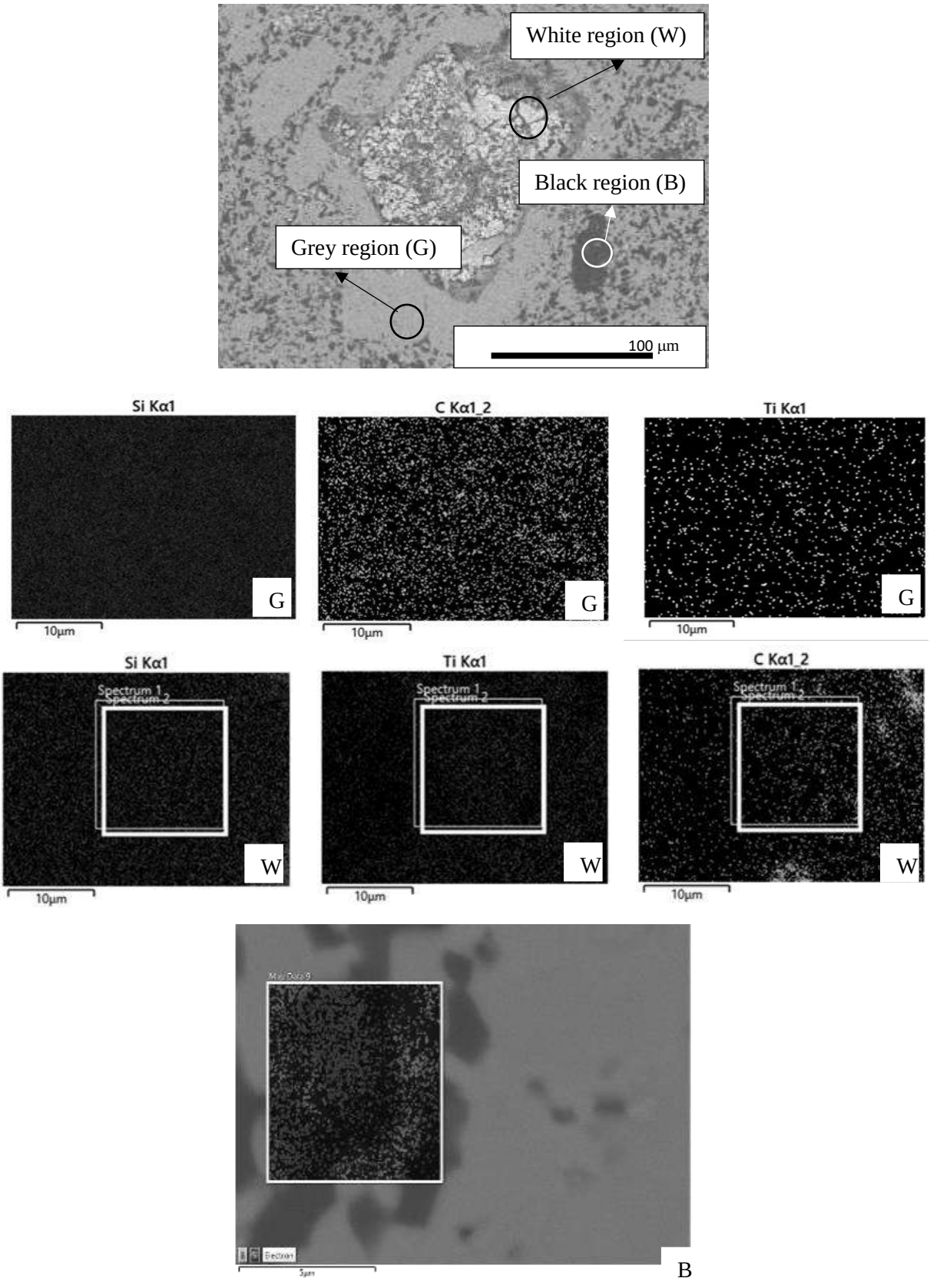


Fig. 2. Investigated regions by the EDX mapping

Mechanical properties of sintered composites at 2150 °C were presented in the Table 2. It can be observed that the hardness values of SiC-B4C-Al and SiC-B4C-TiC samples were measured to be higher than the R2 and R4 samples. The elastic modulus was a measure of the strength of the material. In this analysis how the strength of the material was affected by changing the additive materials and ratios was examined. The fracture toughness values of the composites were calculated by Niihara equation 1 [8]. It was observed that the TiC additive had a positive effect on the strength of the material according to the other additives.

$$K_c = 0{,}067 \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0,4} H_v \, a^{0,5} \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \quad [1]$$

Table 2. Hardness, elastic modulus, grain size and fracture toughness of the SiC-B4C composites

Composition (2150 °C)	Hardness (HV10)	Elastic Modulus (GPa)	Mean Grain Size (microns)	Fracture Toughness (MPa $m^{1/2}$)
R	2745	424,1	3,41	2,61
R1	2762	405,6	4,82	2,80
R2	2491	373,5	5,02	-
R3	2820	435,6	4,10	3,11
R4	1924	382,8	-	-

Many researchers have indicated that the mechanism of toughening ceramics by particle dispersion may include crack deflection, crack bowing and crack branching caused by a mismatch of the thermal expansion between the matrix and the second phase or by titanium phase transformation. For the composites, observations were made on the polished surface of a notched sample after the hardness test.

It was observed that the fracture tip movement was less branched in TiC-added composites. It had been observed that the fracture tip movement was more branched in the reference composite (R) and Al additive (R1) composite.

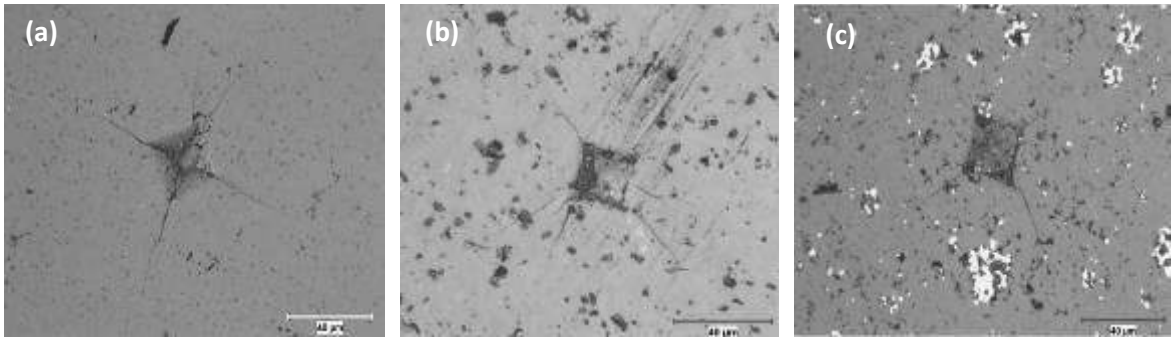


Fig. 3. Comparison of crack length for (a) R, (b) R1 and (c) R3 composites

Figure 3 shows the crack propagation behavior of the reference and doped composites. SiC-B4C (R) and Al-SiC-B4C (R1) structure showed similar behavior of crack propagation. However, the TiC additive seems to prevent crack propagation.

It can be observed that in all the composite cases the fracture toughness of monolithic SiC-B4C was improved considerably, principally in composites reinforced with Al and TiC and in all composites reinforced with intermetallic phases. The incorporation of ductile metal particles in the ceramic matrix enhances the fracture toughness due to plastic deformation of the metallic

phase. In other words, the energy absorbed for plastic deformation is unavailable for crack extension.

The ballistic testing was carried out based on the standards with NIJ0101.06 test standart with .30 caliber armor piercing (AP) bullets (U.S. Military designation M2 AP) with a specified mass of 10.8 g (166 gr) and a velocity of 878 m/s ± 9.1 m/s (2880 ft/s ± 30 ft/s). R1 and R3 compositions were chosen to ballistic testing and compared with reference. Ceramic samples with the same thickness and same backing properties (areal density of the backing layer was kept substantially the same) were used. Penetration depths were given in Table 3.

Table 3. Average depth of penetrations of the samples

Test Samples (3 pcs.)	Average depth of penetration (mm)
R	34,3
R1	35,2
R3	35,5

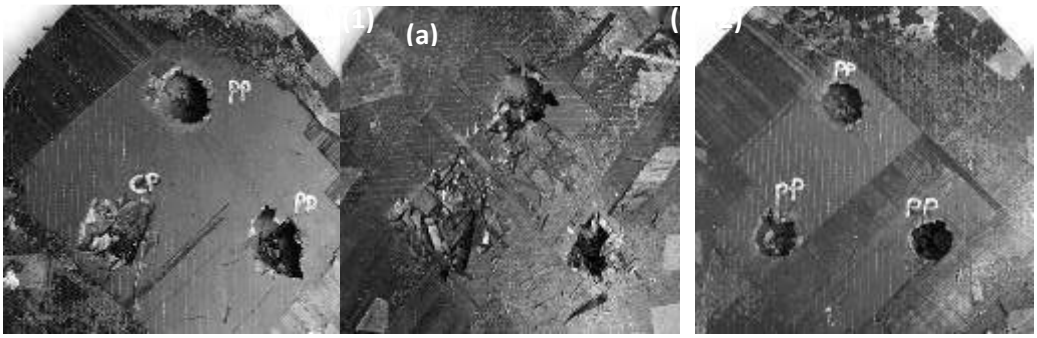


Fig. 4. Comparison of fracture toughness for (a) R, (b) R1 and (c) R3

According to the ballistic test results, the fracture behavior of ceramics was investigated. The SiC-B4C-TiC and SiC-B4C-Al composites had improved fracture propagation behavior compared to the SiC-B4C composite. Compared to additives, the titanium carbide additive is more successful in preventing crack propagation.

CONCLUSIONS

In this study, a series of SiC-B4C composites were prepared with pressureless sintering at 2050-2150 °C using different sintering additives. Current work in composites has focused on achieving low total porosity. Mechanical properties such as hardness, elastic modulus and fracture toughness were determined and compared to SiC based ceramic. The consisting of 25% boron carbide ceramic phase with Al and TiC additives had an improvement on mechanical properties especially fracture properties of SiC ceramics. Due to density reduction, SiC-B4C composites with their controlled fracture makes these materials promising for ballistic applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

Nurol Technologies Inc. acknowledges the financial support of the Tubitak Project (Project Number: 3160664).

REFERENCES

[1] Medvedovski E (2010) Ballistic performance of armour ceramics: influence of design and structure, part I. Ceram Int 36(7):2103–2115

[2] V. A. Izhevskyi, L. A. Genova, J. C. Bressiani, and A. H. A. Bressiani, Liquid Phase Sintered Sic: Processing and Transformation Controlled Microstructure Tailoring, Muter. Res., 3,13 1-38 (2000).

[3] S. Prochazka: Special Ceramics., edited by P. Popper, British Ceram. Res. Assoc., Stoke-on-Trent, (1975), p. 6, 171-8

[4] H.N. Yoshimura, A.C. da Cruz, Y. Zhou, and H. Tanaka: J. Mater. Sci. Vol. 37 (2002), p.1541.

[5] X.F. Zhang, Q. Yang, and L.C. De Longhe: Acta. Mat. Vol. 51 (2003) p. 3849.

[6] M. Omori and H. Takei: J. Mater. Sci. Vol. 23 (1988), p. 3744.

[7] V.A. Izhevskyi, J.C. Bressiani, and A.H.A. Bressiani: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 88 (2004), p.1115.

[8] E.R. Rangel, Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture, Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry, (2011).

Enerjetik Bileşik Magnezyum Diborür (MgB_2) Sentezi ve Karakterizasyonu

Ayşegül Ülkü Metin[1], Bilal Canöz[2], Metin Gürü[3]

[1]Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kırıkkale (aumetin@kku.edu.tr)

[2]Kırıkkale Üniversitesi, FBE, Savunma Teknolojileri ABD, Kırıkkale (canozbilal@gmail.com)

[3]Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fak., Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara (mguru@gazi.edu.tr)

ÖZET

Magnezyum diborür, (MgB_2), roket yakıtlarında başlatıcı ve hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Yüksek verimlilikte veya saflıkta sentezlenmesi savunma sanayinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle, bu çalışma enerjetik bir bileşik olan Magnezyum Diborür'ün mekanokimyasal yöntem ile yüksek saflıkta sentezlenmesini amaçlamıştır. Magnezyum diborür sentezi, elementel magnezyum (Mg) ve elementel Bor (B) kullanılarak yüksek hızlı bilyeli öğütücüde Argon gazı atmosferinde gerçekleştirildi. İşlem sonunda elde edilen ürünün yapısı, XRD ve SEM-EDS kullanılarak aydınlatıldı. Öğütücüden alınan numune, farklı sıcaklıklarında Argon atmosferinde sinterlenerek, işlemi sonunda safsızlık oluşturan diğer fazlar farklı derişimlerde HCl çözeltileri yapılan liç işlemi ile uzaklaştırıldı.

ABSTRACT

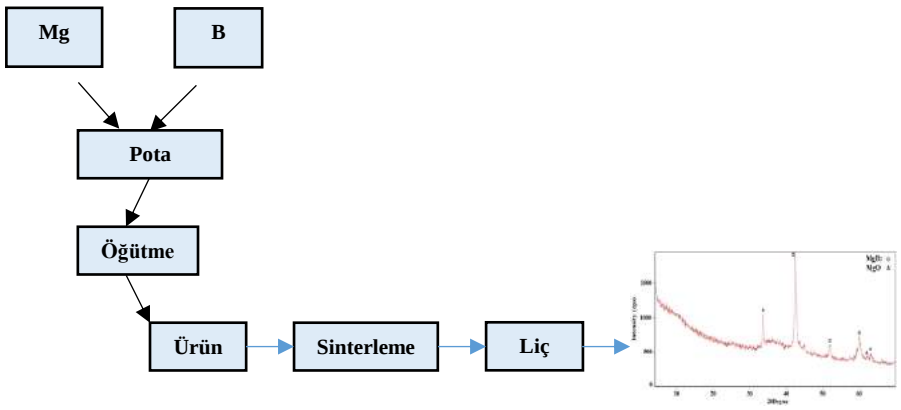
Magnesium diboride, MgB_2, is used as an initiator and accelerator in rocket fuels, and has an important place in high-yielding or purity-based defense industry. Therefore, this study is aim to investigate synthesis of Magnesium Diboride used as energetic chemicals by mechanochemical method. Magnesium Diboride synthesis was carried out using elementary magnesium (Mg), elementary boron (B) by high-speed ball mill in Argon gas atmosphere. The product obtained at the end of the process was analyzed by XRD and SEM-EDS and then was sintered in an Argon atmosphere at different temperatures. In order to remove impurities leaching was carried out with HCl solutions at different concentrations.

Giriş

Metal borürler, yüksek erime noktası, yüksek elektriksel iletkenlik gibi sergiledikleri üstün özelliklerinin yanısıra dumanlı yakıt kategorisindeki metal yakıtlara alternatif olarak ortaya çıkan önemli bileşiklerdir. AlB_2, AlB_{12}, MgB_2 ve LiB_2 gibi borürlerin roket yakıtı olarak kullanılabilme özellikleri, araştırmacılar tarafından test edilmiş ve metal borürlerin elementel bora gore çok daha iyi yanma özellikleri gösterdiği belirlenmiştir [1]. Magnezyum diborür, roket yakıtlarında başlatıcı ve hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, yüksek verimlilikte ve saflıkta sentezlenmesi savunma sanayinde önemli bir gerekliliktir [2-3].

Yöntemler

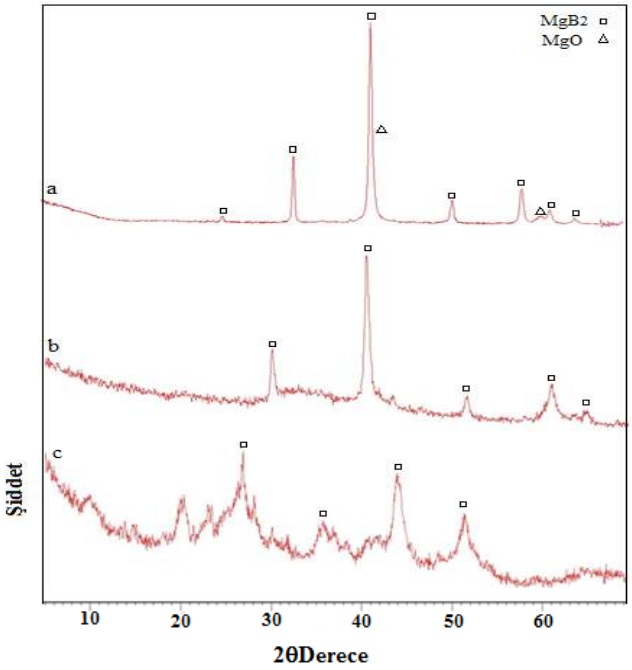
Bu çalışmada, elementel Magnezyum (Mg) ve Bor (B) kullanılarak mekanokimyasal yöntem ile Spex tipi yüksek enerji çarpımlı bilyeli değirmende ve Argon gazı atmosferinde Magnezyum diborür katı faz reaksiyonu gerçekleştirildi. Öğütücü çıkışında, 700°C'de argon atmosferinde sinterlendi ve numune safsızlık oluşturabilecek diğer fazların uzaklaştırılması için farklı derişimlerde seyreltik HCl çözeltisi ile liç edildi. Her bir islem basamağında elde edilen ürün, X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM-EDS) kullanılarak analiz edildi. Optimum proses koşullarının belirlenmesi için, bilya/toz oranı ve öğütme süresi parametre olarak seçildi, bilye çapı ve dönme hızı sabit tutuldu.



Şekil 1. MgB_2 Prosesinin Akış Şeması

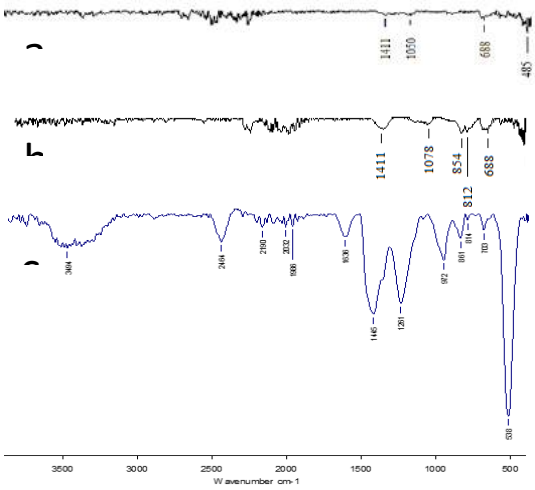
BULGULAR VE TARTIŞMA

MgB_2, Mg ve B elementlerinden yola çıkılarak mekanokimyasal yöntem ile spex tipi öğütücü kullanılarak üretilmiştir. Öğütme işlemlerinde, pota doluluk oranı ve karıştırma hızı sabit tutularak, MgB_2 üretim prosesine, öğütme süresi (4-13 saat), proses kontrol ajanı (NaCl, kütlece %2,5-5), bilye/toz kütlesel oranı (6/1-12/1), reaktif oranları (Stokiometrik, %10 Mg fazlası, %10 B fazlası) ve sinter sıcaklığı (600°C-800°C) gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.



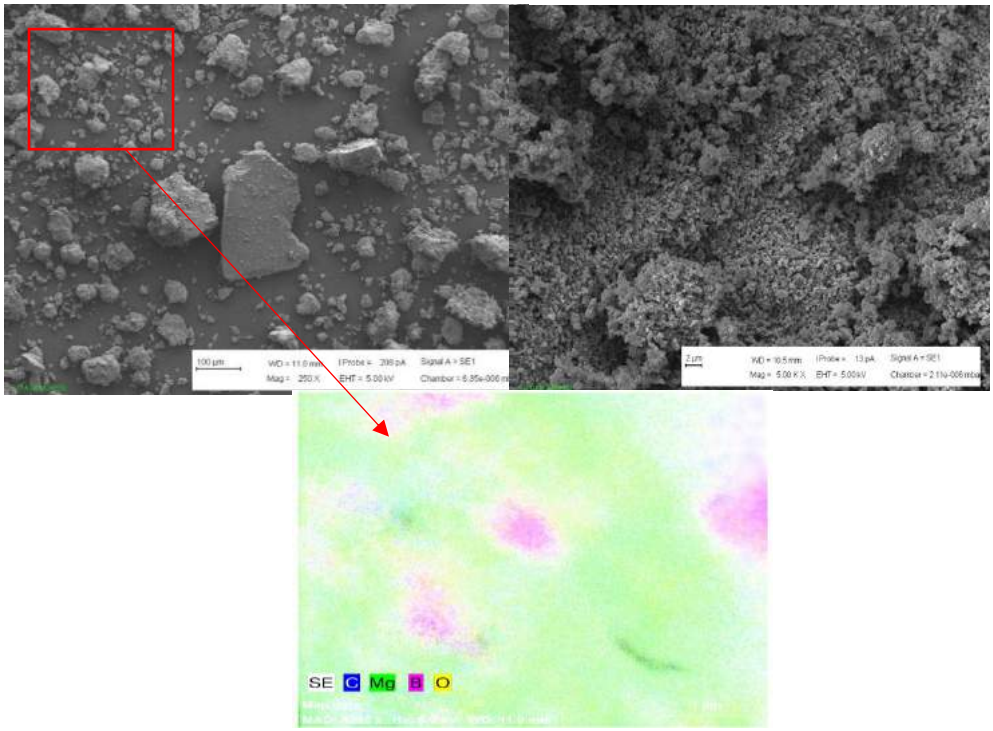
Şekil 2. (a) Sinter sonrası; (b) 0.1 M HCl ile liç; (c) 0.5 M HCl çözeltisi ile liç sonrası X-ışını kırınım desenleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen mekanokimyasal öğütme ve sinterleme işlemleri sonrasında, MgB_2'nin yanında MgO'in safsızlık olarak bulunduğu XRD analizi sonucunda belirlendi. MgO yapıdan uzaklaştırılması için liç işlemi uygulandı. MgO'in hidroklorik asit çözeltisinde çözünür olduğu bilinmektedir [4] Bu nedenle, örnekler sinter işleminden sonra farklı derişimlerde HCl/Su sisteminde, oda sıcaklığında 30 dakika bekletildi, daha sonra süzülerek alınan toz, asit tamamen uzaklaştırılıncaya kadar saf su ile yıkandı. Örnekler kurutularak, X-ışını kırınım desenleri elde edildi (Şekil 2). Şekil 2 deki a, b, c XRD desenlerinden de görüldüğü gibi, seyreltik HCl ile saflaştırma başarılı olmuş safsızlık pikleri kaybolurken MgB_2 (a) piki büyümüştür. Bununla birlikte yüksek derişimde HCl ile yapılan liç işleminin yapıyı bozduğu görülmüş olup, 0.1 M HCl çözeltisinin saflaştırma işlemi için yeterli olduğu düşünüldü.



Şekil 3. a) Mekanokimyasal öğütme b) Sinter işlemi c) Liç işlemi sonunda elde edilen numunelerin FTIR spektrumları

Sinterleme ve liç işlem ile birlikte Mg-B bağına ait olan ~ 813 cm^{-1} ve ~1400 cm^{-1}'de zayıf olan bu piklerin şiddetinin arttığı görüldü. Bununla birlikte, liç işlemi sonunda oldukça keskin olan ~864 cm^{-1} ve ~973 cm^{-1} deki piklerin, B-O-H bağının simetrik ve asimetrik gerilimi olarak da ifade edeilebilen düzlem içi ve düzlem dışı B-O-H bağına ait olduğu söylenebilir. Yaklaşık 1460 cm^{-1} ve ~ 1382 cm^{-1} de birbiri üstüne binmiş olan bantların Mg-B ve Mg-B-O'ya ait olduğu yine tüm spektrumlarda ~ 680-710 cm^{-1} aralığında gözlenen bandın B-B bağının düzlem içi gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir [5-7]. Das ve arkadaşları da, kimyasal olarak modifiye ettikleri MgB_2 nanoyapılarının FTIR spektrumunda benzer sonuçları kaydetmişlerdir [8].



Şekil 4. (a) Öğütme sonrası SEM görüntüsü 250x **(b)** liç işlemi sonrası numunenin SEM görüntüsü 5000x **(c)** öğütme sonrası numunenin EDS haritası

SEM fotoğrafına bakıldığında (Şekil 4a), öğütme sonrasında numune içeriğinde aglomerasyonlar olmasına rağmen toz yapısında olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, MgO olduğu düşünülen beyaz partiküllerin olduğu (Şekil 4a), liç işlemi sonrasında hem aglomerasyonun giderildiği hem de partikül boyutunun küçüldüğü görülmektedir (Şekil 3b). SEM ile birlikte, numunenin EDS haritasına bakıldığında, Mg, B ve O elementlerinin varlığı görülmekle birlikte, Mg ve B'un yapıda bir bölgeye kümelenmeyip homojene yakın bir dağılım oluşturduğu görülmüştür (Şekil 3c). Yine, harita da görünen Oksijenin varlığı, hemen hemen tüm numunelerde MgB_2 ile beraber bulunan MgO varlığının bir göstergesidir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, roket yakıtlarında kullanılabilecek saflıkta MgB_2'ün mekanokimyasal yöntemle üretilmesi amaçlanmıştır. Farklı üretim parametrelerinin etkisini incelenmiş ve belirlenen

optimum koşullarda üretilen MgB_2 tozunun X-ışını kırınım desenlerinden, MgO, Mg_2Si ve B_2O_3'ün safsızlık olarak bulunduğu belirlenmiştir. MgB_2 saflığını arttırmak amacıyla, tozlar farklı derişimlerde HCl çözeltisi ile muamele edilmiş ve 0,1 M HCl çözeltisi kullanıldığında, safsızlıkların büyük kısmının yapı bozulmadan giderilebildiği belirlenmiştir.

Öğütücü çıkışı, sinter ve liç işlemleri sonrasında elde edilen numunelerin FTIR ve XRD spektrumundan, liç işlemi ile birlikte MgB_2 ait olan bandın şiddetinin arttığı belirlendi. Elde edilen saf MgB_2'in kalorifik değeri, adyabatik kalorimetre kullanılarak 14 kcal g^{-1} olarak tespit edilmiştir. Magnezyum diborürün (MgB_2), teorik yanma ısısı 9.2 kcal/g ve yoğunluğu 2.69 g/cm^3'dür. Bu değer elementel magnezyumun (Mg) yanma ısısından (5.9 kcal/g) oldukça yüksektir [1]

Elde edilen sonuçlardan, %10 B fazlalığında mekanokimyasal yöntemle üretilerek 650ºC`de sinterlenerek saflaştırılan $MgB_2$ partiküllerinin yüksek bir kalorifik değere sahip olduğu belirlenmiş ve $MgB_2$`ün roket yakıtlarında kullanılabilecek enerji değerine sahip olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, kullanılan sentez yöntemi olan Mekanokimyasal yöntem, geleneksel olarak kullanılan termokimyasal yönteme göre daha düşük maliyete sahip olması açısından önemli bir avantaj sunmaktadır.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Cruise, D. R., Theoretical Computation of Equilibrium Composition, Thermodynamic Properties, and Performance Characteristics of Propellant Systems (PEP Code), Naval Weapons Center, China Lake, CA, 1979.

[2] Akyüz, Y., Biçer, A., Gürü, M., Synthesis and processing of Al sheathed MgB_2 by powder in tube method and determination of superconducting and mechanical properties, Materials & Design, 28(9), 2500-2504, 2007.

[3] Gürü, M., Y. Akyüz, S. Tekeli, "Synthesis of MgB_2 from Anhydrous B_2O_3 by Ball Milling Method and Determination of Superconductivity Properties", J. Key Engineering Materials, Vols.336-338, 723-725, 2007.

[4] B. Akgün, Formation Of Zirconium Diboride And Other Metal Borides By Volume Combustion Synthesis And Mechanochemical Process. Graduate Thesis. ODTÜ, Ankara, 2008.

[5] Sundar, C.S., Bharathi A., Premila M., Sairam T.N., Kalavathi S., Reddy G.L.N., Sastry V.S, Hariharan Y., Radhakrishnan T.S., Infrared absorption in superconducting MgB_2, Cornell University Library, arXiv:cond-mat/0104354, 2001.

[6] Frost, R. L., López, A., Xi, Y., Malen, R., Lima, F., Scholz, R., Granja, A., The Molecular Structure Of The Borate Mineral Inderite $Mg(H_4B_3O_7)(OH)_5H_2O$– A Vibrational Spectroscopic Study, Spectrochim Acta A. (116): 160–164, 2013.

[7] Rodríguez, M. G., Kharissova, O. V. & Ortiz-Mendez, U. Formation of boron carbide nanofibers and nanobelts from heated by microwave. Rev. Adv. Mater. (7): 55-60, 2004.

[8] Das, S. K., Bedar, A., Kannan, A., Jasuja, K., Aqueous Dispersions Of Few-Layer-Thick Chemically Modified Magnesium Diboride Nanosheets By Ultrasonication Assisted Exfoliation, Sci. Rep. (5):10522, 2015.

Synthesis and Sintering of TiB_2

Mehmet Buğdaycı[2*], Ahmet Turan[2], Onuralp Yücel[1]

[1]Metallurgical and Materials Engineering Department, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Istanbul Technical University, 34469, Maslak, Istanbul, Turkey; (yucel@itu.edu.tr)

[2] Yalova University, Chemical and Process Engineering Department, Yalova, 77100, Turkey (e-mail: mehmet.bugdayci@yalova.edu.tr)

ABSTRACT

Self-propagating high temperature synthesis (SHS) is a very important technique for the synthesis of high technology ceramics, metals and alloys. SHS parameters of TiB_2 were carried out in this study. For the monolithically sintering of TiB_2, high relative density and resulting mechanical properties can be provided by using spark plasma sintering (SPS) instead of conventional sintering methods. Although SPS is used, higher mechanical properties can be limited due to particle size of the initial powders in micron scale. In the present study, the spark plasma sintering of nano scale TiB_2 powders (SHS synthesized; 200 nm) with micron scale TiB_2 powders (carbothermal synthesized; 6.24 μm) were investigated. The highest relative density (96.34%) and hardness value (21.48 GPa) were obtained for the SPS experiment which was conducted with the addition of 50wt.% SHS synthesized (nano scale) powder at 1600 °C, under a pressure of 50 MPa for 5 minutes. The experiment was done under Ar atmosphere.

INTRODUCTION

TiB_2 is an important and promising transition metal boride with its unique properties such as high strength, hardness, durability, melting point, wear resistance, thermal conductivity and low electrical resistivity (Munro 2000, Han 2007). Its crystal structure was reported as hexagonal with space group of P6/mmm. The melting point of TiB_2 reaches up 3,523 K (Will 2004, Telle 2000) and its hardness can be enhanced to the values as high as 45 GPa due to its covalently bonded atomic structure (Pierson 1996).

Several methods can be employed to synthesize TiB_2 in laboratory or in industrial scale. Carbothermal synthesis from titanium oxide and boron oxide by using a carbon based reductant at high temperatures; metallothermic synthesis (self-propagating high-temperature synthesis, SHS) by a using reducing agent such as magnesium or aluminum; mechanical alloying of titanium and boron oxides through metallothermic route or mechanical alloying of elemental forms of titanium and boron; sol-gel method and aluminum melt reaction process are between the most remarkable techniques to synthesize TiB_2 (Derin 2008).

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is a sub-group of metallothermic synthesis (combustion synthesis) with volume combustion synthesis (VCS). SHS reactions are highly exothermic and their specific heat value is above 2250 j/g. Reactions can propagate in a self-sustaining mode without any additional heat or energy. Thus, SHS processes are faster than carbothermal processes and it makes the reaction products much finer (in nano scale) when we compare them to carbothermal processes for the same products. SHS reactions can be utilized for the synthesis of borides (TiB_2, ZrB_2, MgB_2 etc.); carbides (B_4C, TiC, cemented carbides etc.), nitrides (Si3N4 etc.) and silicides (MoSi2 etc.). Metallothermic reactions were discovered and explained by Beketov (1865) and Goldschmidt (1895). But, Merzhanov et al. combined the metallothermic reactions with flame propagation theories and, they did the first SHS experiments in the middle of 1960s. (Turan 2015).

Spark plasma sintering (SPS) is the most modern and remarkable technology for the sintering. Apart from the conventional sintering techniques such as hot pressing and hot isostatic sintering, an internal heating is provided in SPS by the formation of sparks between powder

grains. Direct current electricity discharge generates the sparks in question. The remarkable properties of the technique are shorter sintering durations and relatively lower sintering temperatures. Die system (usually graphite), electrodes, pressure mechanism, process chamber, pyrometers, water cooling unit, DC generator and data-logger are the main units of a SPS system (Tokita 1993).

In this study, effects of initial powder grain size on the SPS of TiB_2 were investigated. TiB_2 powders in nano scale (synthesized by SHS) and TiB_2 powders in micron scale (carbothermally synthesized) were mixed in various proportions. Powder mixtures were sintered by using SPS and, sintered compacts were characterised in terms of density, hardness, microstructure and phase structure. The relationship between the use of nano scale TiB_2 powders and the mechanical properties of the sintered compacts were investigated.

METHODS

Experimental studies were conducted to understand the spark plasma sintering performance of nano scale TiB_2 powders which were synthesized via SHS. The experiments were monolithically carried out. It means that any additives or dopants were not used.

SHS TiB_2 powders were synthesized in the research laboratories of Metallurgical and Materials Engineering Department at Istanbul Technical University. The synthesis parameters were previously reported (Turan 2015). SHS TiB_2 powders have a specific surface area of 6.42 m^2/g, average grain size of about 200 nm and their Mg content is 0.81% by wt. Carbothermal synthesized TiB_2 powders were commercial grade (H. C. Starck-Grade D). They have an average grain size of 6.24 μm and their specific surface area is 1.06 m^2/g.

Three experiments were done by using spark plasma sintering system (SPS, SPS Syntex 7.40) with increasing nano scale TiB_2 proportions. The schematic sketch of the SPS system which was used for the experiments was given in Figure 1 and the detailed information about the system can be found elsewhere (Turan 2014).

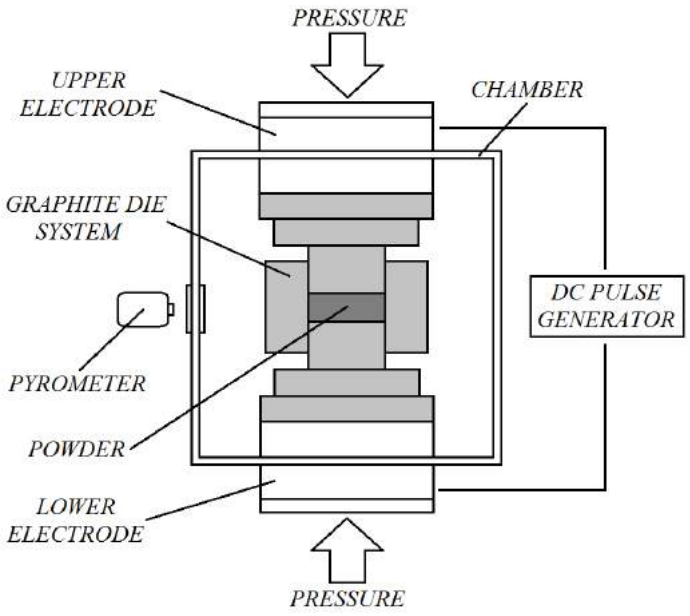


Figure 1. Schematic sketch of the SPS system (Turan 2014).

The constant experimental parameters for the SPS experiments are shown in Table 1. The parameters in question were previously determined by (Turan 2014). In the experiments, proportions of SHS TiB_2 from 0% to 50% by wt. were mixed with carbothermally synthesized TiB_2 to prepare the green mixtures for sintering by using SPS. In the first experiment, green

mixture only contained %100 of carbothermal synthesized TiB2 by weight. In the second experiment, a green mixture, containing 25% of SHS synthesized and 75% carbothermal synthesized TiB_2, was sintered. The ratio of SHS TiB_2 was 50% by wt. in the last experiment.

Table 1. Constant parameters of SPS experiments.

Pressure	**Atmosphere**	**Duration**	**Temperature**
50 MPa	Ar	5 min.	1600 °C
Heating rate	**DC pulse sequence**	**Carbothermal TiB_2 average grain size**	**SHS TiB_2 average grain size**
150 °C/min.	12:2 (3.3 ms each)	6.24 μm	200 nm

SHS TiB_2 and carbothermal TiB_2 powders were mixed in ethanol media. TiB2-ethanol suspension was dried and obtained powders were granulated. SPS experiments were conducted in a cylindrical graphite die having an inner diameter of 50 mm.

Sintered compacts were cut and polished for the mechanical, semi-quantitative and qualitative tests and characterizations. The compacts were characterized by using Archimedes density measurement (ASTM C373), Vickers indentation micro-hardness technique (Leica VH-MOT, load of 2000 g), scanning electron microscopy (SEM; JEOL JSM 7000F), energy-dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD; Rigaku Miniflex, Cu-Kα) techniques.

RESULTS AND DISCUSSION

The change of relative density and hardness values with the increase in SHS TiB_2 amount in the green mixtures are given in **Figure 2** and **Table 2**. It is clear to see the use of SHS nano scale TiB_2 was positively affected the mechanical properties of the compacts which were sintered by using SPS. The highest relative density and hardness values were measured as 96.34% and 21.48 GPa from the experiment conducted with 50% SHS synthesized TiB_2 addition.

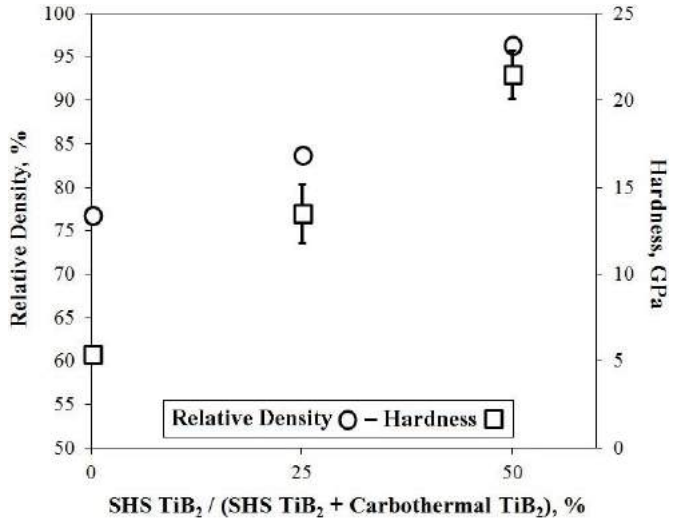


Figure 2. The change of relative density and hardness values on the spark plasma sintered compacts with increasing wt.% of SHS nano scale TiB_2.

Table 2. Relative density and hardness values of the compacts which were sintered using SPS with increasing wt.% of SHS TiB_2.

Property	**Proportion of SHS Synthesized TiB_2**					
	0%	**± σ**	**25%**	**± σ**	**50%**	**± σ**
Relative Density, %	76.75		83.75		96.34	
Hardness, GPa	5.41	0.19	13.49	1.68	21.48	1.40

Polished and fractured surface SEM micrographs of the spark plasma sintered compacts are shown in **Figure 3**. Micrographs codded with the A letters refer to the compacts which were sintered from only carbothermal synthesized TiB_2 powders, B contained 25% SHS TiB_2 and C

50% SHS TiB_2 by weight. The decrease in terms of porosities, with increasing amount of SHS TiB_2, indicates and supports the high relative density results. EDS results of the 25% and 50% SHS TiB_2-containing sintered compacts were given in **Table 3**. 0.42% Mg content was determined for the sample sintered with 50% SHS TiB_2. That Mg content is acceptable for the boride powders which are synthesized via SHS. When the Mg content (0.81%) of the SHS TiB_2, used for the initial mixtures, is considered, it can be easily understood that Mg content was diluted nearly by half because of the use of SHS TiB_2 by 50wt.%. An increase in the oxygen amounts of the sintering compacts was realized with the increase in the use of SHS TiB_2 powders. The attraction of boron compounds to oxygen is a well-known phenomenon. Powders in nano scale have a specific surface area much more than that of micron size powders. Thus, the use of nano scale TiB_2 powders with increasing proportions increased the oxygen amounts in the sintered compacts.

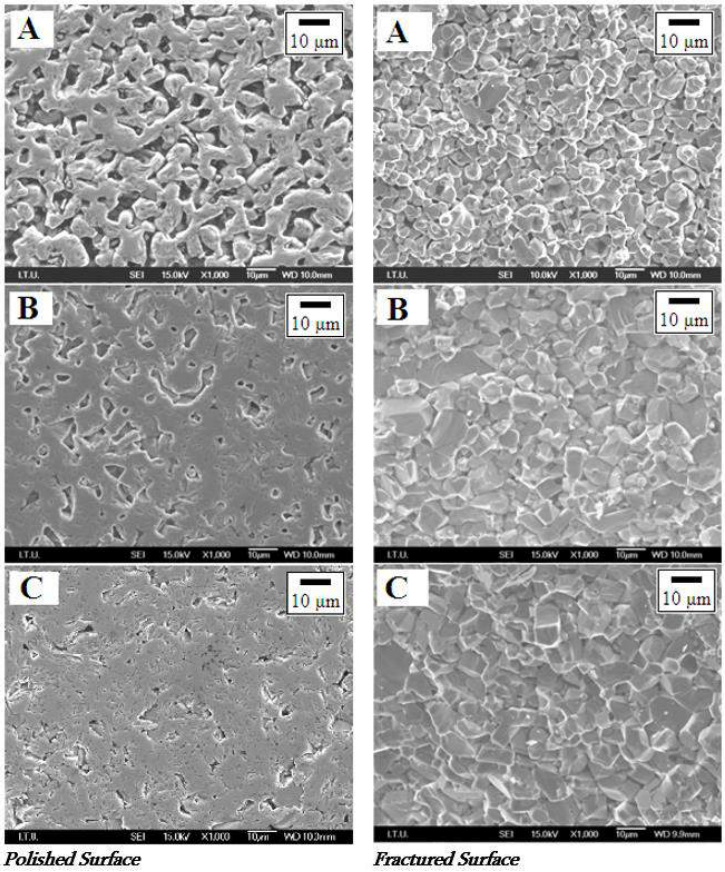


Figure 3. Polished and fractured surface SEM micrographs of sintered compacts which contain various proportions of SHS and carbothermal synthesized TiB_2 by weight (A: 0% SHS, B: 25% SHS, C: 50% SHS).

Table 3. EDS analysis results of the spark plasma sintered compacts with increasing wt.% of SHS TiB_2 (wt.%).

Sample	Ti	B	O	Mg
50% SHS TiB_2	62.86	34.27	2.45	0.42
25% SHS TiB_2	65.30	32.44	1.98	0.28

XRD patterns of the sintered compacts with the increasing amount of SHS TiB_2 support the EDS results (**Figure 4**). The structures consist of TiB_2. A slight amount of MgO phase, which was arisen from SHS TiB_2, was particularly observed on the XRD pattern of the sintered compact by using 50wt.% SHS TiB_2.

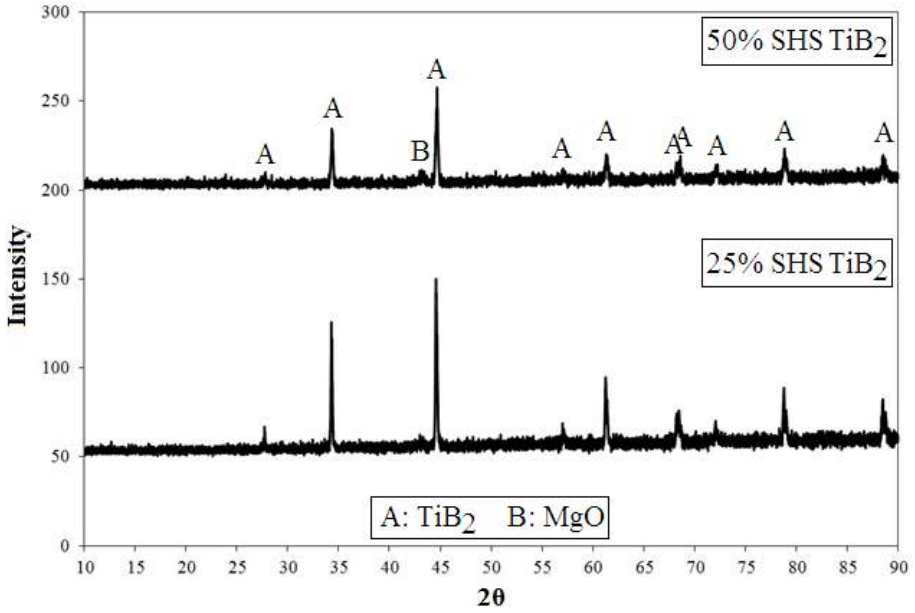


Figure 4. XRD patterns of sintered compacts which contain various proportions of SHS and carbothermal synthesized TiB_2.

CONCLUSIONS

In the present study, spark plasma sintering of monolithical TiB_2 powders was investigated for the various proportions of SHS and carbothermal synthesized powders. SHS TiB_2 powders were in nano scale and their average particle size was about 200 nm. Carbothermally synthesized TiB_2 powders were commercial grade (6.24 µm average particle size). Three experiments were conducted. In the first experiment, the green mixture consisted of only carbothermally synthesized TiB_2. In the second experiment 25wt.% SHS TiB_2 was used. 50wt.% SHS TiB_2 was employed in the green mixture of the last experiment. Constant SPS parameters were employed such as sintering temperature of 1600 °C, soaking time of 5 min. and sintering pressure of 50 MPa. All experiments were conducted under Ar atmosphere. The highest relative density value was measured as 96.34% in the compact which was sintered from 50% SHS TiB_2 containing green mixture. Its hardness value was 21.48 GPa which was the highest hardness value during the experiments. It is clear to see that the use of nano scale SHS TiB_2 powders cause to have better mechanical properties on spark plasma sintering than that of micron scale TiB_2 powders.

REFERENCES

Munro R. G., J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 105 (2) (2000) 709–720.

Han Y., Dai Y., Shu D., Wang J. and Sun B., J. Alloys Compd., 438 (2007) 327–331.

Will G., J. Solid State Chem., 177 (2004) 628–631.

Telle R., Sigl L. S. and Takagi K., in Handbook of Ceramic Hard Materials, edited by R. Riedel, Wiley-VCH, Weinheim, (2000), p. 879 (Chapter 7).

Pierson H.O., Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, (1996), p. 65.

Derin B., Kurtoglu K., Sahin F., Yucel O.. Titanium diboride synthesis by carbothermal reduction of TiO_2 and B_2O_3. In: Proc. Extraction and Processing Division (EPD) Congress, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) 2008 Annual Meeting, 2008, New Orleans, USA, 379-383.

Turan A., Bugdayci M., Yucel O., Self-propagating high temperature synthesis of TiB2. High Temp. Mater. Processes, 2015, 34, 2, 185-193.

Tokita M.. Trends in advanced spark plasma sintering systems and technology. J. Soc. Powder Tech. Jpn., 1993, 30, 11, 790-804.

Turan A., Cinar Sahin F., Goller G., Yucel O.. Spark plasma sintering of monolithic TiB_2 ceramics. Journal of Ceramic Processing Research, 2014, 15, 1-5.

Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl Alaşımlara Bor İlavesinin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklere Etkisi

Yusuf KARACA[1], Cemal ÇARBOĞA[1], Bülent KURT[1]

[1]Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik/Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

[1]yusufkaraca50@gmail.com

ÖZET

Bu çalışmada, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ve B alaşım elementleri kullanılarak Vakum Arc Melting tekniği ile borsuz ve borlu (387 ppm) yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımı (YEA) üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen YEA'ların Valans Elektron Konsantrasyon (VEC) değerleri 7,67 (borsuz) – 7,64 (borlu) olarak hesaplanmıştır. Üretimi gerçekleştirilen borsuz ve borlu YEA'ların mikroyapılarında dendritik ve interdendritik yapılar gözlenmiştir. Borsuz ve borlu YEA'nın mikroyapılar kıyaslanıp, borlu YEA'nın yapıları daha belirgin, tane sınırları daha net görülmüştür. Elementel dağılım haritaları incelemelerinde her iki numunede de homojen dağılım görülmüştür. Sertlik değerleri 46,95 HRA (borsuz) ve 56,50 HRA (borlu) ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürle yer yer karşılaştırılarak tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: YEA, Bor, Mikroyapı, Sertlik, VEC

ABSTRACT

In this study, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and B alloy elements using Vacuum Arc Melting technique without bores (387 ppm) high entropy CrMnFeCoNiAl alloy (YEA) production was performed. Valance Electron Concentration (VEC) values of YEA produced were 7,67 (without boron) - 7,64 (boron addition). Dendritic and interdendritic structures were observed in microstructures of non-stocked and boron YEA. The microstructures of boron and borate YEA were compared and the structures of boron YEA were more prominent and the grain boundaries were more clear. In the analysis of elemental distribution maps, homogeneous distribution was observed in both samples. The hardness values were measured as 46.95 HRA (no stock) and 56.50 HRA (boron). The results are discussed by comparing with the literature.

Keywords: YEA, Boron, Microstructure, Hardness, VEC

GİRİŞ

Son yıllarda yüksek entropili alaşımlar (YEA); kompozisyonları ve mikroyapıları farklı ve dikkat çekici fonksiyonel özellikleri ile yoğun olarak çalışılmakta ve dikkatleri üzerine çekmeyi başarmıştır [1-3]. Geleneksel olarak kullanılan alaşım elementleri ile kıyaslandığı zaman YEA'da kullanılan alaşım elementlerinin ilave oranları eşit ölçülerde veya birbirlerine yakın değerlerde ilavesi söz konusu olmuştur [2-4]. YEA'da kullanılan alaşım elementleri en az 5 adet ve kullanılan bu alaşımların oranları %5-35 Aralığında olması gerekmektedir [5]. YEA'ın konfigürasyon entropi değerleri genel olarak 1.61R değerinden yüksek olması gerekmektedir (R=Gaz sabiti). Bu işlem Boltzman eşitliği ile desteklenmektedir [6]. Ayrıca, YEA'lar öncelikli olarak mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi olmak üzere yüksek termal, kimyasal kararlılık, yüksek korozyon ve aşınma direnci, sürünme dayanımı, manyetiklik özellikler göstererek günümüzde dikkatleri üzerine çekmeyi başarmıştır. YEA'larda genel anlamda kullanılan alaşımlar Al, Fe, Ni, Co, Cr, Ti ve Cu olarak bilinmektedir. Sistem olarak ise, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-B, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-V, Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti ve Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti'dur [2]. YEA'lar, yüzey merkezli kübik (YMK), hacim merkezli kübik (HMK) ve hegzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapılara sahiptirler. YEA'lar, havacılık, nükleer gibi sektörlerde teknolojinin gelişmesi ve ihtiyaçların giderilmesi nedeni ile korozyon,

aşınma direnci ve mukavemet değerlerinin yüksek olması bu tür alaşımlı malzemelere çalışmaları yönlerdirmeyi başarmışlardır [5].

Bu çalışmada; kristal yapı hesapları ve entropi değerleri hesaplanmış olan alaşım elementleri, vakum arc melting yöntemi ile borsuz ve bor ilaveli (387ppm) olmak üzere iki adet yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımı üretimi yapılmıştır. Elde edilen yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlı numunelerin optik mikroyapı, SEM&EDS, Mapping ve Rockwell sertlik analizleri gerçekleştirilmiş ve kıyaslaması yapılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Borsuz ve bor ilaveli Yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımların üretimi, BOREN'de bulunan Arc Melter AM 500 markalı cihazda gerçekleştirilmiştir(Şekil 1). Vakum Arc Melting üretim yöntemi ile elde edilen borsuz ve bor ilaveli yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımın kimyasal bileşimi Tablo 1. de verilmektedir.

Tablo 1. Kimyasal Bileşim (%)

No	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Al	B (ppm)
1	27,10	17,10	18,70	18,40	16,00	1	-
2	25,43	19	20,05	17,72	15,60	1,036	387



Şekil 1. Arc Melter 500 Cihazı

Şekil 1.' de görüldüğü üzere Arc Melter cihazının çalışımı 400 Amper' de argon gazı beslemesi ile gerçekleşmektedir. YEA'ların homojenliği sağlamak amacı ile en az 3 kere ergitme işlemi gerçekleştirilmiştir.



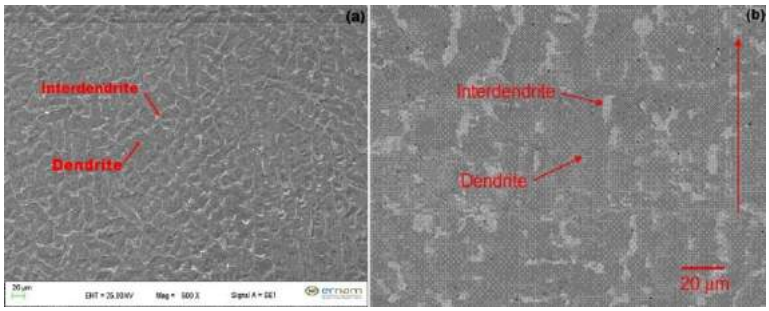
Şekil 2. Ergime işlemi öncesi ve sonrası

Yüksek entropi oluşturmak için gerekli Valans Eletron Konsantrasyonu (VEC) her bileşim için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Vakum Arc Melting cihazında bulunan bakır potanın içerisine ergitme için rasgele yüksek entropi oluşturacak VEC değerleri hesaplanmış elementler yerleştirilmiştir(Şekil 2.a). YEA'nin homojenliğini sağlamak amacı ile aynı potada üç defa ergitme işlemi yapılmış(Şekil 2.b) ve Şekil 2.c.d'de resmi görülen yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımı üretilmiştir. Yer yer malzeme üzerinde oksitlenmeler meydana geldiği görülmüş(Şekil 2.c.d) ve zımparalama işlemi ile bu oksitlenmeler numune yüzeyinden uzaklaştırılmıştır. Üretim öncesi toplam element 25 gr şarj edilmiştir. Fakat döküm sonrası borsuz olan numunenin ağırlığı 24,70 gr ölçülmüş olup, bor ilaveli numune ise 24,78 gr ölçülmüş olup yaklaşık 0,30 gr elementin buharlaştığı düşünülmektedir.

Borsuz ve bor ilaveli Yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşım numuneleri zımparalama ve parlatma işlemleri için Metkon Forcipol 2V cihazı kullanılmıştır. SiC içeriğine sahip olan 120, 400, 800 ve 1200 zımpara ile sırasıyla zımparalanmıştır. 1 mikron çuha ile su bazlı süspansiyonlar kullanarak parlatma işlemi yapılmıştır. Yağlayıcı olarak ise su bazlı elmas suları tercih edilmiştir. Optik mikroyapı incelemeleri için numunelerin yüzeyleri Nitrik Asit (HNO_3), Ethanol (C_2H_6O) ve saf su çözeltisini 60 sn. daldırarak 12 voltluk elektrik akımı ile elektrolitik dağlama yapılmıştır. Optik mikroyapılar *Nikon Eclipse MA 100* tipi ışık mikroskobunda incelenmiştir. Erciyes Üniversitesi'nde bulunan ZEISS LS-10 Life Science markalı cihazda SEM&EDS ve Mapping incelemeleri yapılmıştır. Sertlik için Durajet G5 markalı Rockwell sertlik testi yapılmıştır.

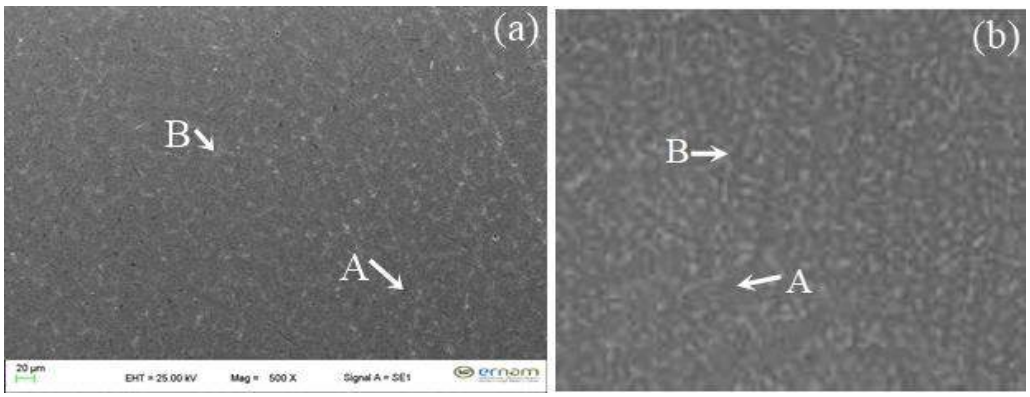
MİKROYAPILAR, SERTLİK VE TARTIŞMA

Borsuz yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımın mikroyapı görüntüleri literatürle karşılaştırdığımızda uyumlu gözükmektedir. Örneğin, 2012 yılında Hemphill M.A ve arkadaşları [7] tarafından üretilen yüksek entropili (Al0.5CoCrCuFeNi) alaşım mikroyapı görüntülerinde dentritik ve interdentritik yapılar görülmektedir(Şekil 3)



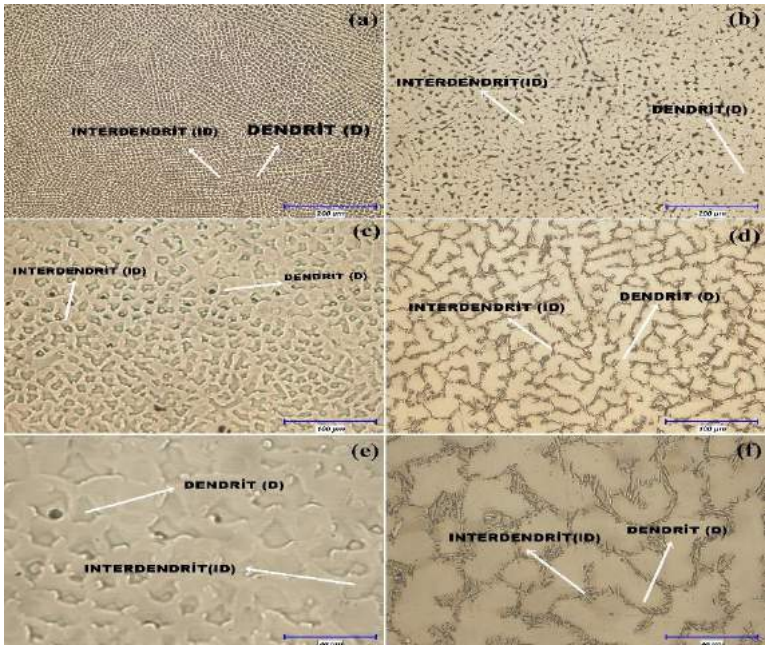
Şekil 3. (a) Üretilen borsuz yüksek entropili (CrMnFeCoNiAl) alaşım, (b) Hemphill M.A ve arkadaşları[7] tarafından üretilen yüksek entropili (Al0.5CoCrCuFeNi) alaşım

Borlu yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımın mikroyapı görüntüleri literatürle karşılaştırdığımızda uyumlu gözükmektedir. Örneğin, 2016 yılında Liu Xiaotao ve arkadaşları [8] tarafından üretilen yüksek entropili (Al0.5CoCrCuFeNiB) alaşım mikroyapı görüntülerinde dentritik ve interdentritik yapılar görülmektedir(Şekil 4)

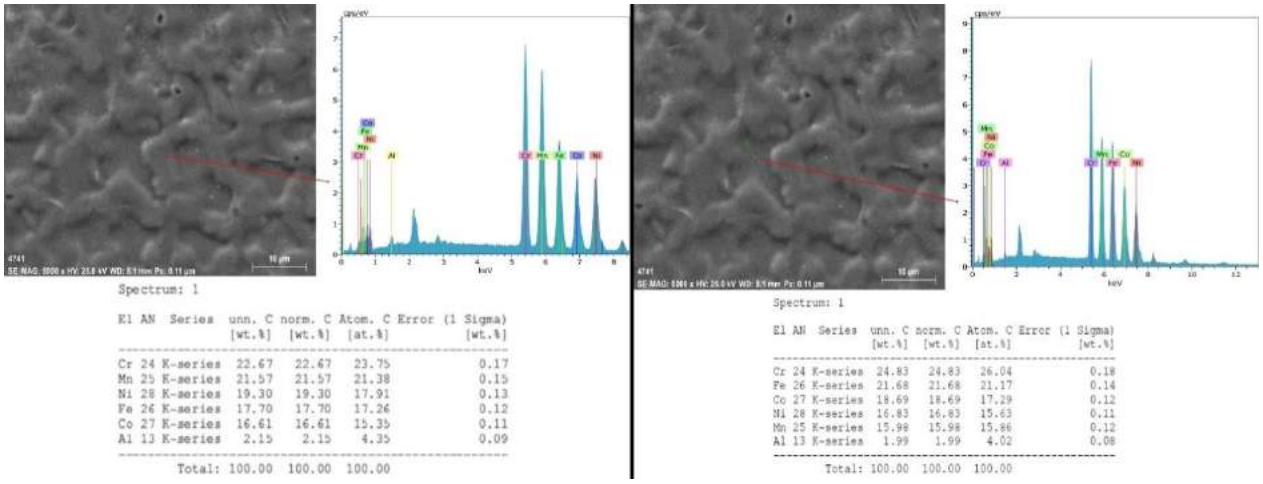


Şekil 4. (a) Üretilen borlu yüksek entropili (CrMnFeCoNiAl) alaşım, (b) Liu X. Ve arkadaşları [8] tarafından üretilen yüksek entropili (Al0.5CoCrCuFeNiB) alaşım, A:DENDRİTE, B:INTERDENDRİTE

Borsuz ve borlu (387 ppm) olarak üretimi gerçekleştirilen yüksek entropili (CrMnFeCoNiAl) alaşımın optik mikroyapı kıyaslaması Şekil 5.'de gösterilmektedir.



Şekil 5. Borsuz (a-c-e) ve borlu (387 ppm) (b-d-f) yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlı malzemelerin optik mikroyapıları



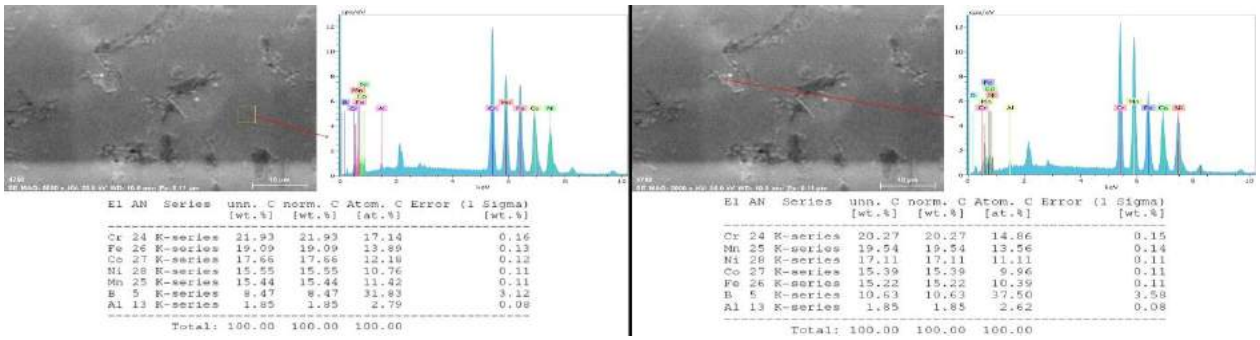
Spectrum: 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	22.67	22.67	23.75	0.17
Mn	25	K-series	21.57	21.57	21.38	0.15
Ni	28	K-series	19.30	19.30	17.91	0.13
Fe	26	K-series	17.70	17.70	17.26	0.12
Co	27	K-series	16.61	16.61	15.35	0.11
Al	13	K-series	2.15	2.15	4.35	0.09
Total:			100.00	100.00	100.00	

Spectrum: 1

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	24.83	24.83	26.04	0.18
Fe	26	K-series	21.68	21.68	21.17	0.14
Co	27	K-series	18.69	18.69	17.29	0.12
Ni	28	K-series	16.83	16.83	15.63	0.11
Mn	25	K-series	15.98	15.98	15.86	0.12
Al	13	K-series	1.99	1.99	4.02	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 6. Borsuz Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının farklı noktalardaki SEM&EDS sonuçları

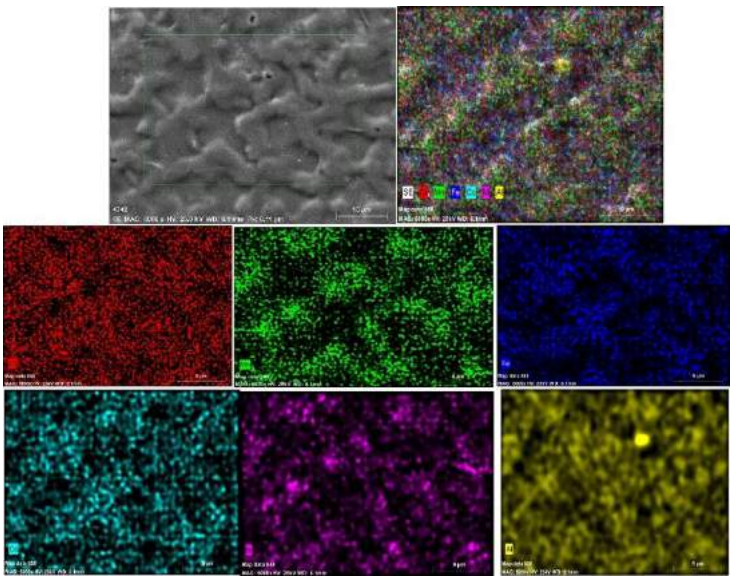


El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	21.93	21.93	17.14	0.16
Fe	26	K-series	19.09	19.09	13.89	0.13
Co	27	K-series	17.66	17.66	12.18	0.12
Ni	28	K-series	15.55	15.55	10.76	0.11
Mn	25	K-series	15.44	15.44	11.42	0.11
B	5	K-series	8.47	8.47	31.83	3.12
Al	13	K-series	1.85	1.85	2.79	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00	

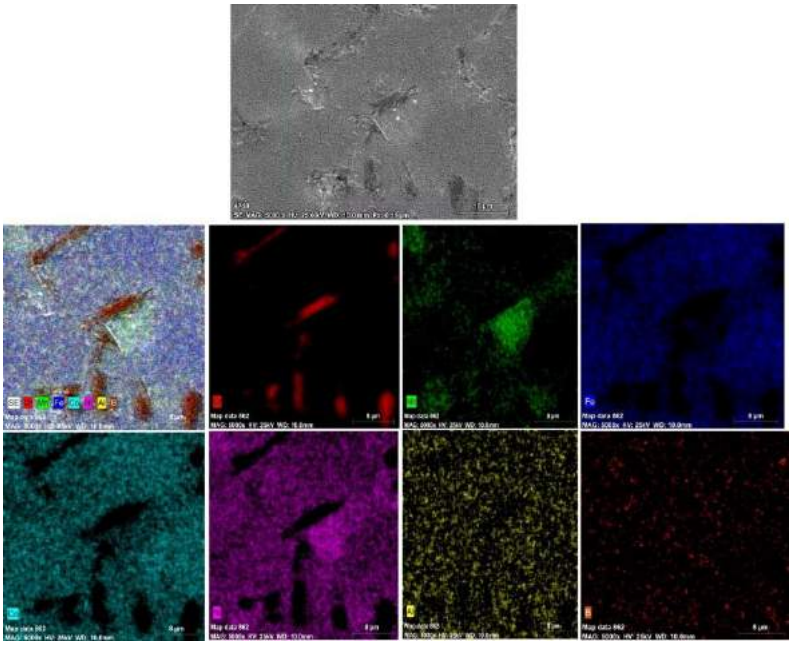
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Cr	24	K-series	20.27	20.27	14.86	0.15
Mn	25	K-series	19.54	19.54	13.56	0.14
Ni	28	K-series	17.11	17.11	11.11	0.11
Co	27	K-series	15.39	15.39	9.96	0.11
Fe	26	K-series	15.22	15.22	10.39	0.11
B	5	K-series	10.63	10.63	37.50	3.58
Al	13	K-series	1.85	1.85	2.62	0.08
Total:			100.00	100.00	100.00	

Şekil 7. Borlu (387ppm) Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının farklı noktalardaki SEM&EDS sonuçları

Alınan mikroyapılardan sonra, Şekil 6-7'de borsuz ve borlu (387ppm) yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlı numunelerin farklı bölgelerinden gerçekleştirilen EDS analizleri görülmektedir.



Şekil 8. Borsuz Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası



Şekil 9. 387 ppm bor içeren Yüksek Entropili CrMnFeCoNiAl alaşımlarının elementel dağılım haritası

Şekil 8'de elementel dağılım haritası (mapping) sırasıyla Cr, Mn, Fe, Co, Ni Al iken Şekil 9'da bu sıralama Cr, Mn, Fe, Co, Ni Al ve B' dır. Yapılan elementel dağılım haritasında elementlerin homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

Borsuz ve borlu Yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımların sertlik değerleri Rockwell cinsinden ölçülmüş ve sertlik değerleri 46.95 HRA (borsuz) – 54,12 HRA (borlu) olarak ölçülmüştür.

SONUÇLAR

- ✓ Valans Elektron Konstarasyonları (VEC), borsuz yüksek entropili (CrMnFeCoNiAl) alaşımın 7.67 iken, borlu yüksek entropili (CrMnFeCoNiAl) alaşımın 7,64 olarak hesaplanmıştır.
- ✓ Yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımın mikroyapı görüntülerinde dentritik ve interdentritik yapılar görülmüştür.
- ✓ Borlu ve borsuz yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımın optik mikroyapıları kıyaslandığında, bor ilaveli yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımının yapıları daha çok belirgin olup, tane sınırları daha net olarak görülmektedir.
- ✓ Gerçekleştirilmiş EDS analizinde, borsuz ve borlu numunelerin farklı kesitlerinden yapılan noktasal analizlerde elementlerin yaklaşık olarak aynı değerlerde olduğunu görülmektedir.
- ✓ Elementel dağılım haritasında (mapping), borsuz ve borlu yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımında elementler homojen bir dağılım sergilemişlerdir.
- ✓ Borsuz yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımın sertlik değeri 46.95 HRA olarak tespit edilirken, borlu yüksek entropili CrMnFeCoNiAl alaşımının sertlik değeri 54,12 HRA olarak tespit edilmiştir. Bunun sonucunda bor ilaveli yüksek entropili alaşımın sertlik değeri daha yüksek olduğu kesinleşmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Yang, X. Zhang, Y. (2012). Prediction of highentropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, Materials Chemistry and Physics, 132, 233-238.

[2] https://mme.iitm.ac.in/murty/hea Son Erişim Tarihi: 30.12.2018

[3] Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K. ve Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, *61*(October 2013), 1-93. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.

[4] Miracle D. B., Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts, Acta Materialia, 122, 448–511.

[5] Yeh, J.W. "Recent Progress in High Entropy Alloys", Ann. Chim. Sci. Mat., 2006, 31, 633-648.

[6] Gao, M. C., Yeh, J.W., Liaw, P. K., Zhang, Y. (2016). Hig h-Entropy Alloys : Fundamentals and Applications,. Springer.

[7] Hemphill M.A., Yuan T., Wang G.Y., Yeh J.W., Tsai C.W., Chuang A., vd., 2012, Fatigue behaviour of Al0.5CoCrCuFeNi high entropy alloys, Acta Mater., 60, 5723_5734.

[8] Liu X., Lei W., Ma L., Liu J., Liu Jing., Cui Jianzhong (2016). Effect of Boron on the Microstructure, Phase Assemblage and Wear Properties of Al0.5CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy, Rare Metal Materials and Eng., 45(9): 2201- 2207.

$Ni_{43}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ Heusler Alaşımlarının Yapısal, Manyetik ve Manyetik Soğutucu Özelliklerinin İncelenmesi

Yalçın ELERMAN [1],Senem SARITAŞ, Araf BERKİL, Mert Miraç ÇİÇEK

[1]Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 06100 Tandoğan, ANKARA, TÜRKİYE (elerman@ankara.edu.tr)

ÖZET

Ni-Mn tabanlı Heusler alaşımları alaşımlar çalışma sıcaklık aralıklarında manyetik alan indüklemeli faz geçişi gösteren alaşımlardır. Bu özellikleri nedeniyle manyetokalorik etki üzerine yapılan çalışmalar için hedef malzemelerdir. Ni-Mn-In Heusler alaşımları manyetodirenç, şekil hafıza etkisi, manyetik süperesneklik ve özellikle manyetokalorik etki gibi sergiledikleri çeşitli fiziksel özellikler sayesinde birçok yeni teknolojide kullanım için potansiyel malzemelerdir. Bu alaşımlara farklı element katkıları belirli sıcaklık aralıklarında ile manyetik ve yapısal özellikleri kontrol edilerek manyetokalorik ve manyetodirenç özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu çalışmada, Ni-Mn-In Heusler alaşımında Mn atomu yerine Bor katkılaması yaparak yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri inceledik.

ABSTRACT

Ni-Mn based Heusler alloys exhibit magnetically driven phase changes at the working temperatures. Thus, they have become the target materials for studies on magnetocaloric effect. Ni-Mn-In Heusler alloys have a great potential of use in many new technology applications due to their physical properties such as magnetoresistance, magnetic superelasticity, magnetic shape memory effect, and especially magnetocaloric effect. The main purpose of the addition of new elements is to control the magnetic and structural properties of materials in certain temperature ranges, and accordingly, improve magnetocaloric and magnetoresistance behaviors. In this study, we investigated structural, magnetic and magnetocaloric properties of Ni-Mn-In Heusler alloy boron addition instead of Mn atom.

GİRİŞ

Ni-Mn-X (x= Ga, In, Sn, Sb) Heusler alaşımları, çevre dostu soğutma teknolojisi olan manyetik soğutucularda kullanılabilen, üstün özellikli, ucuz ve yüksek soğutma kapasitesine sahip malzemelerdir (Sharma vd., 2011,Pathak vd.,2009, Saritas vd.,2017). Manyetik soğutucuların temelini oluşturan özellik manyetokalorik etkidir. Manyetik soğutucularda kullanılan manyetokalorik malzemeler üzerinde farklı malzeme grupları ile birçok çalışmalar yapılmaktadır. NiMn-tabanlı Heusler alaşımları ise üretim kolaylığı, maliyet ve manyetik soğutma özellikleri bakımında oldukça fazla ilgi gören alaşımlardır.

Ni-Mn-In tabanlı Heusler alaşımları oda sıcaklığı yakınlarında yapısal ve manyetik faz geçişi gösteren bununla birlikte üstün manyetokalorik etki gösteren malzemelerdir. Manyetokalorik etki en genel haliyle, manyetik alan altındaki bir malzemenin entropisindeki değişime bağlı olarak ısınması ya da soğumasıdır. Bu etki manyetik soğutma teknolojisinin temelini oluşturmaktadır. NiMnIn tabanlı Heusler alaşımlarında Ni veya Mn elementi yerine manyetik olmayan element katkılanmasıyla manyetokalorik özelliklerinin geliştirilebileceği yapılan çalışmalarda gözlenmiştir (Saritas vd., 2017). Bu çalışmada $Ni_{43}Mn_{46}In_{11}$ Heusler alaşımlarında Mn yerine yapılan manyetik olmayan Bor elementi katkısının yapısal, manyetik ve manyetokalorik özellikleri incelenmiştir.

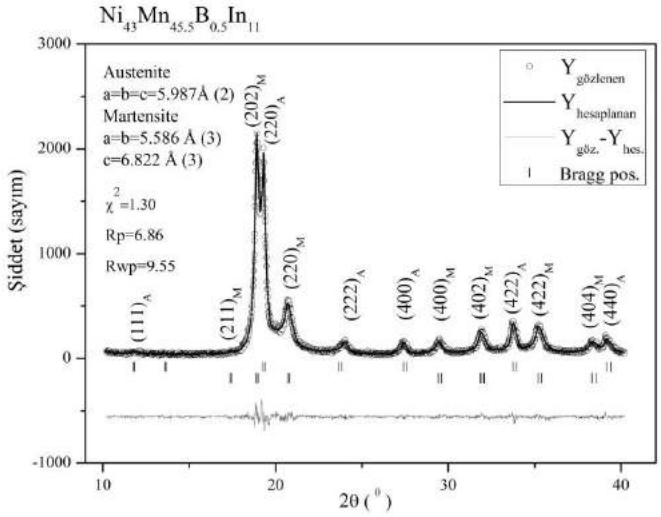
YÖNTEMLER

$Ni_{43}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ alaşımı ark ergitme fırınında üretilmiştir. Üretilen örnekler Argon atmosferinde kuvars cam içerisinde vakuma alınmış ve üretilen alaşımların homojenliğinin tam olarak sağlanabilmesi için kutu tipli fırında, 800 ^{0}C 'de 5 gün süreyle ısıl işlem ve ardından hızlı soğutma uygulanmıştır. Örneklerin kompozisyonel analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, EDX) kullanılarak yapılmıştır. Kristal yapı analizleri oda sıcaklığında Mo-K_α hedefli X-ışını toz kırınımmetresi ile gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin manyetik ve manyetokalorik özellikleri Titreşimli Örnek Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) cihazı kullanılarak sıcaklığa ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma analizleri yardımı ile incelenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

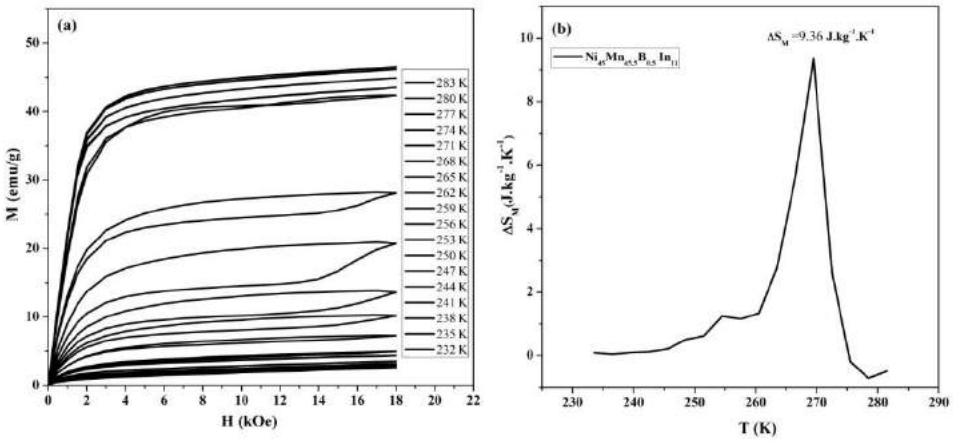
Hacimsel $Ni_{45}Mn_{45.5}B_{0.5}$ In_{11} örneğinin istenilen kompozisyonel analizleri Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) Enerji Dağılımlı X-ışını (EDX) birimi kullanılarak analiz edilmiştir. EDX analizlerine göre üretilen alaşımın hata sınırları içerisinde istenilen kompozisyonda elde edildiği bulunmuştur.

$Ni_{43}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ alaşımın kristal yapısı ve birim hücre parametreleri Fullprof programı kullanılarak Rietveld arıtımı yardımı ile belirlenmiştir. Şekil 1'de $Ni_{43}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ alaşımın oda sıcaklığında X-ışını toz kırınım deseni ile birlikte arıtım sonucunda elde edilen kristal yapı ve birim hücre parametreleri verilmiştir. $Ni_{43}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ alaşımı oda sıcaklığında austenite fazın kübik (F m -3 m) ve martensite fazın tetragonal (*I4/mmm*) kristal yapısında kristallendiği belirlenmiştir.



Şekil 1. $Ni_{45}Mn_{45.5}B_{0.5}$ In_{11} Oda Sıcaklığında X-Işını Kırınım Deseni

Alaşımların manyetik özelliklerinin belirlenebilmesi için alan soğutmalı (FC) ve alan ısıtmalı (FH), olarak iki çevrimde 100 Oe dış manyetik alan altında 235 K – 253 K sıcaklık aralığında, sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümleri aralığında yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda, malzemenin yapısal ve manyetik faz geçiş sıcaklıkları Mn tarafına yapılan Bor elementi katkısı ile azaldığı görülmüştür. $Ni_{45}Mn_{45.5}B_{0.5}$ In_{11} örneği 283-232 K sıcaklık aralığında soğutma yönünde ΔT=3K sıcaklık aralıkları ile manyetik alana bağlı mıknatıslanma (M(H)) ölçümleri yapılmıştır. M(H) verileri yardımı ile $Ni_{45}Mn_{45.5}B_{0.5}$ In_{11} örneğinin manyetik entropi değişimi hesaplanmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. $Ni_{45}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ örneğinin (a) farklı sıcaklıklarda manyetik alana bağlı mıknatıslanma M(H) grafiği, (b) sıcaklığa bağlı manyetik entropi değişimi (ΔS_M) grafiği.

M(T) ve M(H) analizlerinden elde edilen faz geçiş sıcaklıkları ve hesaplanan manyetik entropi değişimi değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 $Ni_{45}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ alaşımının faz geçiş sıcaklıkları ve manyetik entropi değişimi değerleri.

	M_s (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_f (K)	ΔT (K)	T_c (K)	ΔS_M ($J.kg^{-1}K^{-1}$)
$Ni_{43}Mn_{46}In_{11}$ [4]	318	291	308	324	10	325	5.14
$Ni_{45}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$	285	241	266	291	8	308	9.36

SONUÇLAR

Bu sonuçlar Ni-Mn-B-In Heusler alaşımlarını manyetik ve manyetokalorik özellikleri bakımından ilgi çekici alaşımlar haline getirmektedir. EDX analiz sonuçlarına göre de alaşımın hata sınırları içinde istenilen kompozisyonlarda olduğu belirlenmiştir. $Ni_{43}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ örneğinin oda sıcaklığında elde edilen x-ışını toz kırınımı desenlerine, austenite kübik ve martensite tetragonal kristal yapısında olduğu belirlenmiştir. Hacimsel örneklerin manyetik özelliklerini incelemek için, sıcaklığa ve manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri alınmıştır. Sıcaklığa bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden gözlemlenen ısıtma ve soğutma eğrileri arasındaki ısıl histerisis, örneklerin sahip olduğu yapısal faz geçişinden kaynaklanmaktadır. Bor katkısız örneğe göre $Ni_{43}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ alaşımında ısısal histeresis azalmıştır. Isıtma yönünde histerisisin başladığı ve bittiği noktalardan Austenite başlangıç, bitiş sıcaklıkları ve soğutma yönünde histerisisin başladığı ve bittiği noktalardan ise Martensite başlangıç ve bitiş sıcaklıkları bulunmuştur. Bunun yanı sıra $Ni_{43}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ alaşımında Mn yerine yapılan Bor elementi katkısı ile yapısal ve manyetik faz geçiş sıcaklıkları azalmıştır.

Farklı sıcaklıklarda manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak $Ni_{43}Mn_{45.5}B_{0.5}In_{11}$ alaşımının manyetik entropi değişimi ΔS_M =9,36 $J.kg^{-1}K^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bor katkısız $Ni_{43}Mn_{46}In_{11}$ alaşımında bu değer ΔS_M =5,14 $J.kg^{-1}K^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu çalışmada $Ni_{43}Mn_{46}In_{11}$ alaşımlarında Mn tarafına yapılan Bor elementi katkısı ile yapısal ve manyetik faz geçiş sıcaklıkları azalırken, manyetik entropi değişimi değerininin yaklaşık 2 kat arttırıldığı gözlenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Sharma, V. K., Chattopadhyay, M. K., Chandra, L. S., & Roy, S. B. (2011). Elevating the temperature regime of the large magnetocaloric effect in a Ni–Mn–In alloy towards room temperature. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *44*(14), 145002.

Pathak, A. K., Khan, M., Gautam, B. R., Stadler, S., Dubenko, I., & Ali, N. (2009). Exchange bias in bulk Ni–Mn–In-based Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *321*(8), 963-965.

Sharma, V. K., Chattopadhyay, M. K., Khandelwal, A., & Roy, S. B. (2010). Martensitic transition near room temperature and the temperature-and magnetic-field-induced multifunctional properties of Ni 49 CuMn 34 In 16 alloy. *Physical Review B*, *82*(17), 172411.

Saritaş, S., Kaya, M., Dinçer, İ., & Elerman, Y. (2017). The Structural, Magnetic, and Magnetocaloric Properties of NiMnCuIn (x= 0, 0.9, 1.3, and 2.3) Heusler Alloys. *Metallurgical & Materials Transactions. Part A*, *48*(10).

Effect of h-BN Additive on Dropping Point and Working Temperature in Soaped Grease Lubricants

Ceyhan Ç. Çapanoğlu[1], Asst. Prof. Mükerrem Şahin[1], Zeynep Esenoğlu[2], Şeyma Hüyüktepe[2], Kübra Kavut[2]

Gebze Technical University, [1]ccapanoglu@gtu.edu.tr

Ankara Yıldırım Beyazıt University, [1]msahin@ybu.edu.tr

Gebze Technical University, [2]zesenoglu@gtu.edu.tr

Gebze Technical University, [2]shuyuktepe2018@gtu.edu.tr

Gebze Technical University,[2]kubrakavut@gtu.edu.tr

ABSTRACT

Hexagonal Boron Nitride (h-BN) which is is a white III-V group compound has a wide optical energy band range due to its physical, electrical, thermal properties and chemical stability. The use of h-BN, an artificial material that incorporates unique properties in it, is increasing day by day in many sectors including lubricating oil and grease applications.

In previous studies, tribochemical properties of h-BN in grease applications were investigated and it was determined that heat resistance properties were not mentioned. In this study, it is aimed to change the dropping point in a positive way by adding the h-BN additive which has a melting point of 3000 ° C and temperature stability of 1100 ° C in open atmosphere into the soap structured greases.

The effects of h-BN on the dropping point were determined by adding to the different soap structure grease lubricants by utilizing its high heat resistance properties and the relation with the working temperature was established. Furthermore, the optimum utilization rate in lithium-complex soap grease, which is one of the soap-structured grease types in which the h-BN additive increases the dropping point in a positive way, was also determined in this study.

INTRODUCTION

The grease where the lubricant is to be used in the form of a grease, a lubricating oil generally is employed in an amount sufficient to balance the total grease composition and generally, the grease compositions will contain various quantities of thickening agents and other additive components to provide desirable properties. A wide variety of thickeners can be used in the prepara tion of the greases of this invention. The thickener is employed in an amount from about 0.5 to about 30 percent, and preferably from 3 to about 15 percent by weight of the total grease composition. Including among the thickeners are alkali and alkaline earth metal soaps of fatty acids and fatty materials having from about 12 to about 30 carbon atoms. The metals are typified by sodium, lithium, calcium and barium. Examples of fatty materials include stearic acid, hydroxystearic acid, stearin, oleic acid, palmeric acid, myristic acid, cottonseed oil acids, and hydrogenated fish oils. Other thickeners include salt and salt-soap complexes, such as calcium stearate-acetate (U.S. Pat. No. 2,197,263). barium stearateacetate (U.S. Pat. No. 2,564,561), calcium stearate-caprylateacetate complexes **[1].**

In a preferred embodiment, the grease composition comprises approximately 50 percent by weight of the first master and approxi mately 40 percent by weight of the complex soap base, and the remaining amount solid extreme pressure additive and other lubricant additives. A preferred solid extreme pressure agent is hexagonal boron nitride (hBN) powder, HBN powder is preferred because, unlike solid extreme pressure agents formed from metals such as lead and the like, it is environmentally safe and nontoxic. Additionally, hEBN powder has been found to be more effective in increasing the load bearing capability of the grease composition that other solid particle additives, e.g., copper powder. The hBN powder is combined with the synthetic polymer lubricant basestocks and the complex soap base as an extreme pressure additive (EPA) for enhancing the film strength and load carrying capacity of the grease composition. The hEBN powder can have nearly any particle size and/or particle size distribution. It is desired that the hEN powder have a high purity, e.g., so that approximately 99 percent of the hEN particles have an average particle size of 325 mesh. Aparticularly preferred hBN powder is commercially available, for example, from Advanced Ceramics Corporation of Cleveland, Ohio as grade HCLP hBN powder, having a mean particle size of in the range of from 8 to 11 micrometers, an average surface area of approximately 7 meters'/g, and an average density of approximately 0.5 g/cc.

It is desired that the grease composition comprise in the range of from 1 to 5 percent by weight hBN powder. A grease composition comprising an amount of hEBN powder outside of this range will not provide a desired degree of load carrying ability, if too little is used, and will interfere with the lubricating properties of the composition, i.e., be abrasive, if too much is used. In a preferred embodiment, the grease composition comprises approximately two percent by weight of the hEN powder. **[2].**

Hexagonal BN has a lamellar crystalline structure, in which the bonding between molecules within each layer is strong covalent, while the binding between layers is almost entirely by means of weak van der Waals forces. This structure is similar to that of graphite and MoS2, which are highly successful solid lubricants too, and the mechanism behind their effective lubricating performance is understood to be owing to easy shearing along the basal plane of the hexagonal crystalline structures. BN captured attention as a potential solid lubricant for general use because of this similarity. However, a number of results showed that, as a solid lubricant, BN was inferior to graphite and MoS2.

From the fundamental investigations of h-BN lubricant properties performed in [2], h-BN in general was found less effective than other solid lubricants except for high-temperature applications. **[3].**

0024 TCGs of the invention contain thermally conductive particles. Useful thermally conductive particles include those made from or that comprise diamond, polycrystalline dia mond, silicon carbide, alumina, boron nitride (hexagonal or cubic), boron carbide, silica, graphite, amorphous carbon, aluminum nitride, aluminum, Zinc oxide, nickel, tungsten, silver, and combinations of any of them. Each of these par ticles is of a different type. 0025. The thermally conductive particles used in the TCGs of the invention are a mixture of at least three distributions of thermally conduct. **[4].**

Calcium soap greases prepared in the conventional manner from fatty acids, glycerides, or mixtures thereof, usually require the presence of water in order to make the grease completely homogeneous. In the absence of water, the soap precipitates from the oil. The presence of water in the grease, however, is objectionable because of the low dropping points of such greases and the limited use of such greases at operating temperatures below 175 F. **[5].**

By adding the lithium complex thickener of this in vention to a lubricating oil a high performance thick ened grease can be obtained which has a high dropping point, high lubricating activity, shear stability, penetra tion and water resistance and exhibits low wear at high temperatures, particularly temperatures higher than about 380 F., and even at temperatures higher than about 450 F. **[6].**

Sodium (Soda) grease is produced by blending of thickener (Soda soap) and additives into petroleum base oil stock. Sodium greases have a dropping point about 175 °C and it can be operated at 121°C.

The first greases were used as multipurpose greases are Lithium greases. Lithium greases have a high water resistance and dropping point about 190 °C. It can be used at temperature up to 135 °C and extreme pressure and speed Machines (Totten, et al. 2003). **[7].**

METHODS

Lithium (Li) , Lithium Complex (LiComp), Calcium (Ca) and Sodium (Na) soaped structured grease lubricants which was produced in Kocak Petrol (Grease Production and Lubricants Blending Plant in Kocaeli, Turkey) have been selected to examine dropping point changing by adding the h-BN additive on different ratios of 2%, 5% & 10%.

In this case, suitable h-BN (Hexagonal Boron Nitride Powder 99.5% Pure, APS: 70 nm named MK-hBN-N70 by the producer company MK Impex Corp.) was selected and mixed with grease lubricants in different conditions involved h-BN ratio, mixing temperature, mixing speed and mixing time as shown Table 1 below.

Table 1. Mixing conditions of h-BN and grease lubricants according to soaped types.

Soaped Grease Types	h-BN Ratio	Mixing Temperature	Mixing Speed	Mixing Time
	%	(°C)	(rpm)	(minutes)
Calcium (Ca) Soaped Grease	2 5 10	24	200	10 15 25
Lithium Complex (LiComp) Soaped Grease	2 5 10	50	250	10 15 25
Lithium (Li) Soaped Grease	2 5 10	50	250	10 15 25
Sodium (Na) Soaped Grease	2 5 10	24	200	10 15 25

HEIDOLPH branded 120264850 serial numbered Magnetic Mixer Heater was used to heat greases before adding h-BN and Digital Thermometer to control temperature of greases. HEIDOLPH branded 070333771 serial numbered Mechanical Mixer was used to mix greases and h-BN powder for each soaped types.

Two types of mixing speeds were performed as 200 rpm for Ca & Na soaped greases and 250 rpm for fibroid grease types of Li & LiComp greases to be mixed better. Again for this reason mixing temperature was selected 50 ˚C for Li & LiComp greases, too. The other types of Ca & Na soaped greases were mixed at the temperature of 24 ˚C (room temp.)

Mixing times were increased as 10, 15 & 25 according to h-BN ratios of %2, %5 and %10 in linearly.

Total twelve samples were prepared for four types greases of Ca, Li, LiComp and Na soaped with mixing h-BN at the ratios of %2, %5 and %10. All the sample were tested as dropping point at the standard of ASTM D566(Standard Test Method for Dropping Point of Lubricating Grease) except two samples as %5 & %10 ratios of LiComp soaped grease. The reason of this for these two samples have higher than 288 ˚C dropping point results. This test method is not recommended for use at bath temperatures above 288 °C. For higher temperatures test method D2265 should be used. So the standard of ASTM D2265(Standard Test Method for Dropping Point of Lubricating Grease Over Wide Temperature Range) was used to measure dropping point for these two types of samples (%5 & %10 ratios of h-BN mix with LiComp soaped grease)

RESULTS AND DISCUSSION

The effects of h-BN on the dropping point were determined by adding to the different soap structure grease lubricants by utilizing its high heat resistance.

Before the adding h-BN into the greases, per grease type was tested with no h-BN. The results were noted into the table 2 in below. Then %2 ratio of h-BN was added to the greases. %2 ratio of h-BN didn't change the Lithium Soaped grease's droppint point result. For Calcium soaped grease mix, 1°C was increased and 3°C was increased for the types of Lithium Complex and Sodium soaped grease mixes. For the ratio of %5 has given the best result on LiComp grease, Li & Ca soaped grease mix were determined inactive, only Na soaped grease 6°C dropping point increasing data was determined but this result is uneconomic and unremarkable. At the last study of % 10 h-BN ratio results were determined as unremarkable according to high ratio of h-BN.

Table 2. Dropping Point test result for Ca, LiComp, Li and Na soaped grease lubricants.

h-BN Ratio	Calcium Soaped Grease	Lithium Complex Soaped Grease	Lithium Soaped Grease	Sodium Soaped Grease
%	(˚C)	(˚C)	(˚C)	(˚C)
0	105	243	187	197
2	106	246	187	200
5	106	298	187	203
10	109	308	189	206

When the results were compared on dropping point test result graphic as shown in the Fig.1 below, the most effective soaped type grease was determined as Lithium Complex. Lithium Complex grease linear rising chart was determined but the other types of greases (Ca, Li & Na soaped) have nearly horizantal chart when the chart was evaluated for h-BN ratio and dropping point of mixed greases with h-BN.

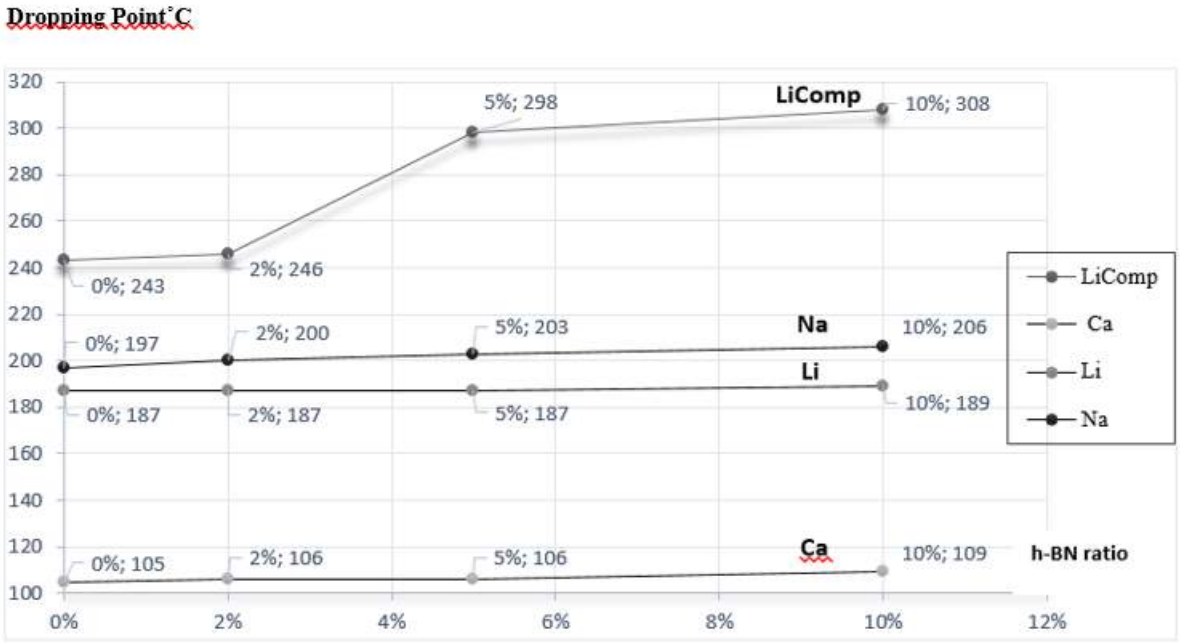


Fig. 1 : The effect of different ratios h-BN additive on dropping point in the LiComp, Na, Li & Ca soaped grease lubricants.

CONCLUSIONS

The effects of h-BN on the dropping point were determined by adding to the different soap structure grease lubricants by utilizing its high heat resistance properties. The most effective soaped type grease was determined as Lithium Complex when the h-BN powder mixed with it. Furthermore, the optimum utilization rate in lithium-complex soap grease was determined at %5 h-BN ratio in which the h-BN additive increased the dropping point at least % 22 from 243 °C to 298 °C. h-BN additive han't found effective on the Ca, Li and Na soaped greases's dropping points enough to influence working temperature relation with.

REFERENCES

[1] Stuart H. Brown, San Rafael, *Grease Composition With Improved Antwear Properties:* Chevron Chemical Company, United States Patent Office 5,641,730, Patented Jun. 24, 1997

[2] Robert M. Denton, Zhigang Fang, The Woodlands, *Rock Bit Grease Composition:* Smith International, Inc., Houston, Tex., United States Patent Office 5,589,443, Patented Dec. 31, 1996

[3] L. Chkhartishvili, G. Tabatadze. D. Nackebia,T. Bzhalava, I.Kalandadze, *Hexagonal Boron Nitride As A Solid Lubricant Additive:* Department of Engineering PhysicsGeorgian Technical University Tbilisi, Georgia Accepted December 14, 2016, Page 91-98

[4] Philip E. Kendall, Woodbury, MN 5, 2006. (US); Ravi K. Sura, Woobury, MN, *Thermally Conductive Grease,* United States Patent Office 2010/0197533 A1, Patented Aug. 5, 2010

[5] Thomas W. Martinek, Crystal Lake, Ill., assignor to The Pure Oil Company, *Anhydrous Calcum-Base Grease:* Chicago, Ill., a corporation of Ohio Application December 13, 1955

Serial No. 552,709 6 Claims. (CI. 252-39), United States Patent Office 2,847,381, Patented Aug. 12, 1958

[6] George P. Newsoroff, Woodlands, Tex., *Lithium Complex Grease Thickener And High Dropping point Thickened Grease:* Pennzoil Products Company, Houston, Tex. United States Patent Office 4,897,210, Patented Jan. 30, 1990

[7] Amthal Zaidan Algailani Master Student in Chemical Engineering Department/University of Leeds/UK (2015/16) B.Sc. of Chemical Engineering from University Of Baghdad/Iraq (2012) ml14aza@leeds.ac.uk, *Production of Lithium and Sodium Lubricating Greases :* International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering (IJPPE) Volume 1, Issue 3, October - December 2015, Page 1-10

Borlu Kaplama Teknolojileri

Boron Coating Tecnologies

Performance of Boron Nitride (BN) Coating on Tools and Dies in Manufacturing

B. Kaftanoğlu[1], Tuğçe Hacaloğlu[2], Tunç Safa Altunsaray[1]

[1] BOREN Center of Competence for Boron Coatings

Metal Forming Center of Excellence, ATILIM University, Incek, Ankara

[2] Department of Mechanical Engineering, ATILIM University, Incek, Ankara

(bilgin.kaftanoglu@atilim.edu.tr, tugce.hacaloglu@atilim.edu.tr, tuncsafa_altunsaray@hotmail.com)

ABSTRACT

A PVD technology is developed to coat boron nitride (BN) films on tools, dies and mechanical parts to improve hardness, to decrease wear, to reduce friction and to increase high temperature resistance. Coatings on steel, stainless steel, aluminium, titanium and copper show good adhesion. Quality is checked by thickness, nano hardness, scratch test, AFM and SEM measurements. From industrial test results, it is seen that extended life and increased performance is obtained for tools and dies.

Keywords: Coatings, BN, PVD

INTRODUCTION

Boron element and its derivatives have been utilized in many different areas [1]. Turkey has the largest boron reserves in the world. The purpose of the BN coating is to use this opportunity and create a wide application area in industry by using environmentally friendly methods. Nowadays, demand in high speed machining is increasing because of the availability of high performance CNC machine tools and high quality tool materials. In machining, the coolant should be used in minimum quantity. Dry (or near dry) machining is, where machining uses no coolant or uses minimum quantity of lubricant (MQL) which consists of drops or droplets of oil suspended in compressed air [2]. It is known that coolants used in manufacturing cause environmental problems and their processing raises the manufacturing cost. In line with the increasing demand, there is a cutting tool need which has to resist high temperatures, preserving a cutting edge for a longer time with reduced wear. Boron Nitride (BN) coating technology is developed to supply this need [3, 4].

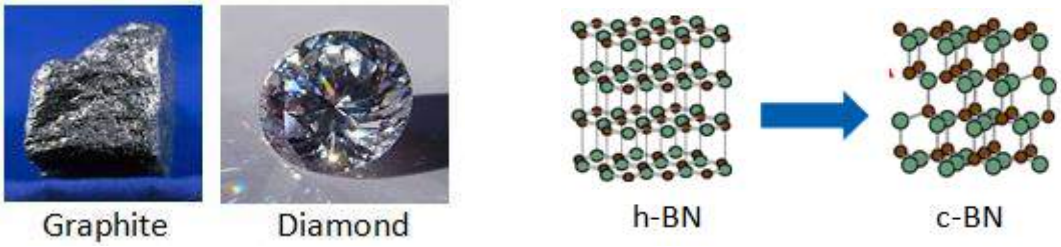


Fig. 5: Carbon and BN Allotropes.

Fig. 1 shows similar forms of carbon and boron atoms. Boron nitride is found in seven allotropes (polymorphs) namely; h-BN, r-BN, t-BN, w-BN, a-BN, e-BN and c-BN. Hexagonal boron nitride (h-BN) and cubic boron nitride (c-BN) are the most stable and known allotropes among the seven. Hexagonal boron nitride is well-known as a soft material with low friction coefficient used for lubricating at both low and high temperatures. It is an electrically insulating and a thermally conductive material. It has wide applications as a solid lubricant in metal forming dies and metal forming processes at high temperatures [5]. In contrast to hexagonal phase, cubic phase exhibits high hardness and wear resistance which promotes c-BN as a suitable coating material for cutting tools. Owing to these properties, use of cubic boron nitride in cutting tool applications such as dry cutting, high speed machining and cutting of hard materials, is increased within the last years [6, 7]. Sintered cubic boron nitride cutting tools have already been used extensively in the market today. Major drawbacks of sintered c-BN cutting tools are their high cost, poor ductility, and difficulty of forming them into various cutting tool shapes [8]. Its high hardness, low friction coefficient, good thermal conductivity, high electrical resistivity, high wear resistance, and chemical inertness at high temperatures can be stated as some of the outstanding properties of cubic boron nitride. Furthermore, it is also superior to diamond due to its chemical stability against oxygen and ferrous materials at high temperatures. Today, because of the superb features of this coating, it may have a very wide field of study. Among the coating methods, sputtering technique − a physical vapor deposition (PVD) process − comes into prominence because of lower coating temperature. Possibility to deposit thinner coatings and sharp edges and complex forms, PVD magnetron sputtering technique is extensively used for the deposition of boron nitride films in all forms of BN in many studies [9-17]. Lower adhesion and extreme compressive stresses in the films are main problems in PVD sputtered coatings but in the current study film thickness of BN is approximately not more than 1 μm so this problem is not observed [18-22].

BN coating technology is formerly described [23-24]. It is applied to cutting tools and dies/molds and an up to quadrupled increased lifetime is observed. Studies on hard turning and micro-milling of titanium alloys are conducted by using uncoated and multilayer coated inserts and tools. BN coated tools showed a distinct advantage [25-28]. The characterizations of coatings are performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. Mechanical properties of boron nitride coatings on steel substrates are determined by thickness, friction coefficient and wear measurements. . In addition, physical, mechanical and tribological properties such as thickness, friction coefficient, wear and adhesion are measured by using calotest, F-20, tribometer, profilometer, (micro/macro) scratch test and nanohardness devices.

METHODS

Among the coating methods, sputtering technique − a physical vapor deposition (PVD) process − comes into prominence because of lower coating temperature, possibility to deposit thinner coatings and possibility to deposit sharp edges and complex forms. . The lower coating temperature points to the lower energy usage. Using less energy is very important for environment. Cutting tools, molds and machine parts are coated with BN using a coating system where the technology, design and manufacturing is made locally. In the design and production of this system, environmentally friendly methods are used. The photograph of the system is presented in Fig. 2, together with the pictures of the characterization instruments.



Fig. 6: BN Coating System and Characterization Instruments.

Before the coating process, holders are designed to hold the parts to be coated in the vacuum chamber. Designs of holders are carried out according to shapes of coated materials. Designs should be considered to ensure a homogeneous coating.

To obtain a clean and a good film, the system is cleaned in detail and general maintenance is carried out. After manufacturing the holders and polishing the samples, they are cleaned by ultrasonic cleaning using nanocleans and chemicals. In some cases, holders are pre-coated. After cleaning, substrates are attached to a substrate holder connected to a spindle mechanism which can be biased by a second RF power supply. Substrates can make either rotary or planetary motion. Also, the rotation speed and direction can be controlled. According to geometry of substrates, substrate can be rotated or kept still. Rotation speed is between 0-30 rpm.



Fig. 7: Before (a) and After (b) Coating.

The coating is carried out with magnetron sputtering technique under high vacuum. A rectangular-shaped sintered h-BN target of dimensions 100 x 250 mm is employed as a cathode. After substrates are attached to a substrate holder connected to a spindle mechanism, the vacuum chamber is evacuated to a base pressure lower than 10^{-2} Torr using a mechanical vacuum pump. At this time, hot water is circulated around the system for the evaporation of water molecules in the environment. When vacuum reaches $3x10^{-3}$ Torr, the turbo molecular pump is started. After the vacuum chamber is evacuated to $2x10^{-5}$ Torr, system is filled with Ar

gas and plasma cleaning is performed with 250 W RF for approximately 10 min. Then, system is filled with N_2 gas.

The ratio of gases is 5 to 1. The flow rate of the working gases is adjusted by controllers installed on the system panel.

During the deposition, magnetron power applied to the target plate is increased up to 900 W rf gradually and maintained at that value till the end of deposition. Heater temperature is measured by a thermocouple which is attached to heaters. Heater temperature is varied up to 300 ºC for different bias voltage values ranging from 0 to 250 V. Throughout the experiment, water passes through the system. Closed-loop chiller water system is used to use less water. The growth of the films continues for a minimum of 3 hours for every experiment. Whole procedure continues approximately 5 hours. The photographs of some cutting tools, dies and mechanical parts are presented in Figs. 4 and 5.



Fig. 8: Samples of cutting tools and dies/molds.



Fig. 9: Samples of incremental forming tool, hot forming roll and dental implants.

After coating, the analyses and evaluations are made by the following devices:

• Calotest /F20 - For Coating thickness measurement

• Macro/Micro Scratch Tester – For coating adhesion measurement

• Nanoindentation Tester (NHT) - For coating hardness measurement

• Standard Tribometer-for friction coefficient and wear measurement

• Contact Angle- for hydrophobic/hydrophilic measurement

• Atomic Force Microscope (AFM) - for surface measurement

• Scanning Electron Microscope (SEM) - for surface measurement

• Confocal Microscope- for topology measurement

• FTIR, RAMAN and X- ray Diffraction (XRD) - for crystal structure determination

-ANALYSIS AND EVALUATIONS

Thickness Measurements

The thickness of BN films is measured by a calotest device.

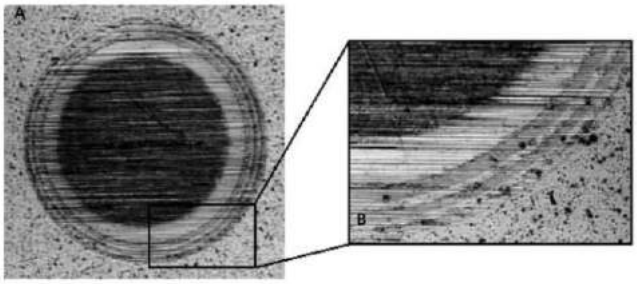


Fig. 10: Results of Calotest.

The thickness of coating is measured in specific range of time and motor speed with abrasive diamond paste. The diameters of balls are 30mm, 25.4mm, 20mm, 15mm, and 10mm. The measurements are done with 30mm diameter ball and 1000 rpm motor speed during 45 sec. The results are calculated by revetest devices. Depending the deposition hours thickness of coating improve. The thickness of BN coating is in the range of 0.5- 0.7 µm after 3 hours deposition and 0.8-1µm after 6 hours deposition. The photographs of the calotest results are presented in Fig. 6.

Alternatively, F20 instrument (Fig.7) has been used without any contact with the coated surface to measure the coating thickness using an optical technique with nanometer accuracy. This technique was discovered after finding that BN coating is transparent. This method provides a non-destructive technique with a measurement technique in a short time with high accuracy.

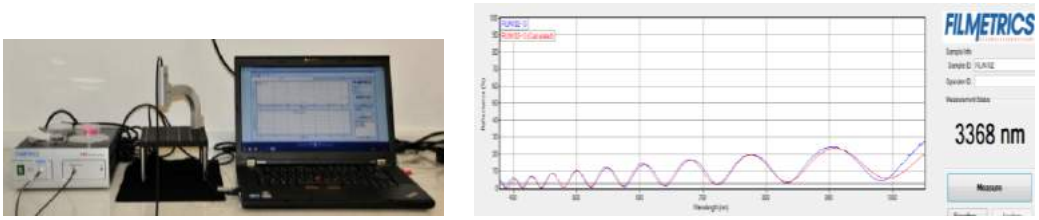
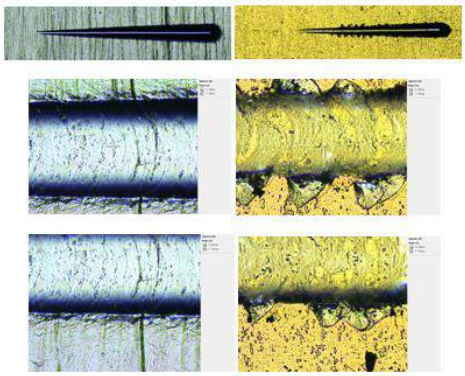


Fig. 7: F20 Instrument and a result of thickness measurement using the optical method.

Adhesion Measurements

The quality of adhesion of BN films is measured by micro/macro scratch devices. Loading is started from 0,5 N and progressively increased to 150 N. Rockwell diamond indenter type with a radius of 200 µm is used. 3 mm scratch is formed while indenter is moving at a speed of 6

mm/min. Loading rate is 299 N / min. As shown in Fig. 8, adhesion measurement is investigated by BN and TiN coated steel samples. The results showed that BN coating is better than TiN coating for surface adhesion. In addition, when BN coating is investigated with scratch test, it is clearly observed that adhesion is very good on the different substrate like Ti and Cu. SEM images in Figs. 10 and 11 show that adhesion is very good.



(a) (b)

Fig. 8: BN (a) and TiN (b) Coated Steel Sample for Surface Adhesion.

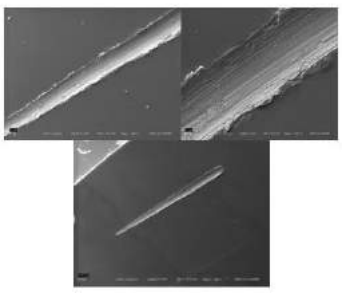


Fig.9: SEM images BN Coated Titanium

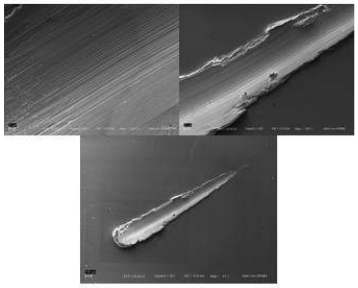
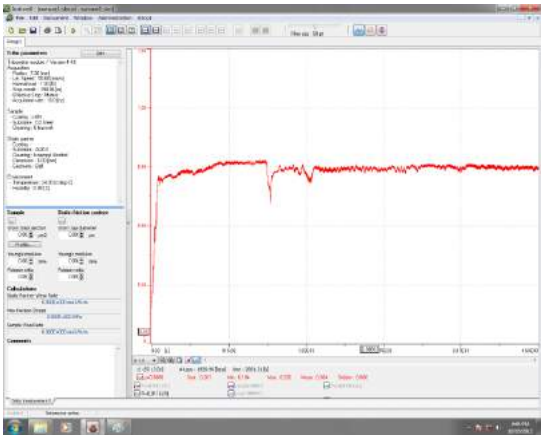


Fig.10: SEM images BN Coated Copper

Friction Coefficient Measurements

Analyses are implemented without lubrication in air environment at room temperature. Alumina ball having diameter of 6 mm is utilized as a pin material. Tests are performed under conditions of normal load of 1 N, linear speed of 50 mm/s and radius of 12,5 mm and 10mm for 50 m distance. Mean coefficient of friction for uncoated samples against alumina is 0.7-0.8. Mean coefficient of friction of BN coating against alumina is found to be around 0.5 at that test conditions. It was reported that friction coefficient of boron nitride against steel was found to be 0.5-0.6 which makes our result meaningful. In addition, while increasing the coating time friction coefficients decrease as shown in Figs. 13 and 14 which are 3 hours coated and 6 hours coated respectively.



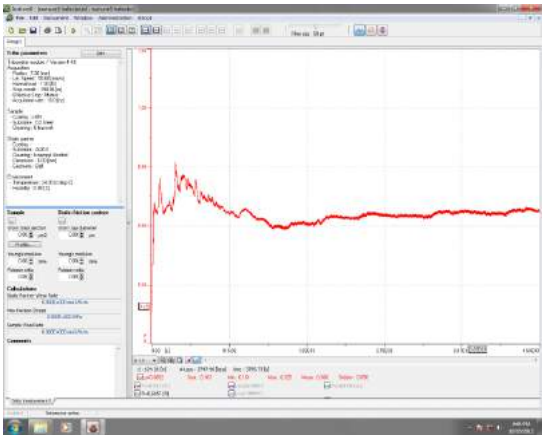


Fig. 11: Tribometer test for 3 hours coated sample. **Fig. 12**: Tribometer test for 6 hours coated sample.

Surface Measurements

Before and after coating, surface of samples are scanned by using AFM and Confocal microscope. As shown in Figs. 13, 14 and 15, after BN coating, the sample surface becomes more uniform.

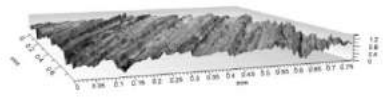


Fig. 13: Uncoated surface.

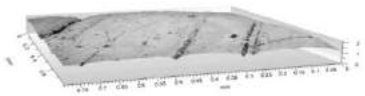


Fig. 14: BN Coated surface.

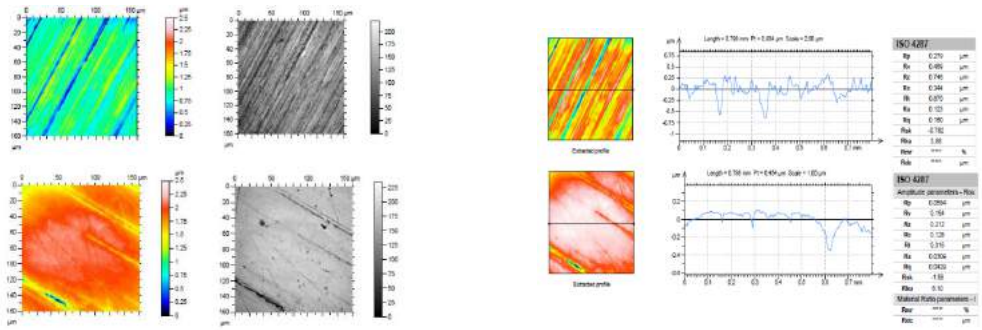
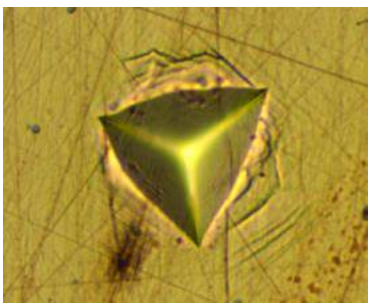


Fig. 15: Confocal Microscope Results.

Nanohardness Measurements

As shown in Figs. 16 and 17, the hardness measurements are made with the nanohardness testing device.



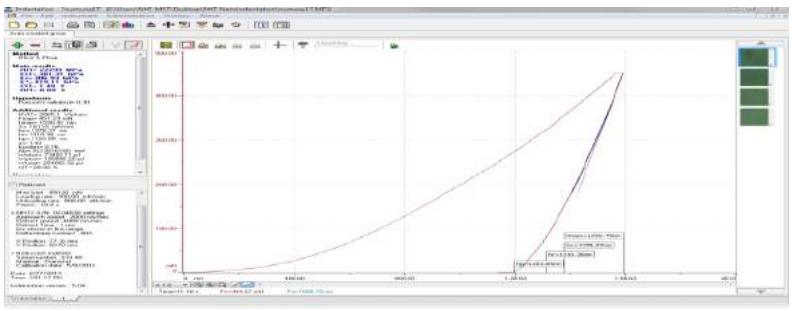


Fig. 16: Nanohardness impression on sample. **Fig. 17**: Nanohardness measurement.

RESULTS AND DISCUSSION

Performance of BN Coatings in Industrial Applications in Manufacturing Industry

Boron Nitride coatings have been applied in the following industrial applications resulting in the specified improvement of the performance of tools and dies:

- Thread Cutters in Tractor Company have been coated resulting in quadrupled life [29]
- Cutting tools in a manufacturing company is coated with 2.56 times increase in lifetime [29-32]
- Increasing the life time of cutting dies in an automotive company trimming press hardened steels by a factor of three times[33]
- Significant increase in the lifetime of small rollers used in hot rolling
- Significant increase in the lifetime of incremental forming tools and quality of product
- Preventing the sticking of welding sputters on automotive fixtures saving much labor[34]
- In a defense industry, improving the surface finish of machining aluminum parts by using coated cutting tools[35]
- In a fastener production company, extending the lifetime of punch/die by a minimum of four times

Performance of BN Coatings in Medical and Optical Industries

Boron nitride coatings have also been tested in medical and optical industries with the following benefits:

- BN coatings have been applied on implants to obtain antibacterial, antifungal and osteoblastic properties [36]
- BN coatings have been applied on lenses and glasses for infrared and visible light to increase antireflective and protective properties against the environment.

Successful results have been obtained in these areas and patent applications have been made.

CONCLUSIONS

The results of investigations and the characterization of coated samples showed that boron nitride coating is obtained successfully. The thickness of coating changes from 50 nm to 4 μm depending on hours of deposition and coating parameters. As a result of scratch tests, sufficient adhesion is achieved. The positive effect of BN coating is examined with confocal microscopy in 3 dimensions. By using AFM, the results of nanohardness and scratch test are scanned 3 dimensionally. The 3 dimensional surface images demonstrate that coating can endure high forces and the cracks do not occur. Also, the results of characterization of the coatings show that hardness increases. BN coated tools can withstand higher temperatures, preserve their surface quality and cutting edge longer and require minimum quantity of lubrication (MQL) and achieve a longer life. BN coating is very beneficial to decrease the undesirable effects on global warming and environmental pollution. BN coating techniques should aim to use less energy, generate less pollution to the environment and aim at higher performance in shaping and cutting materials. MQL and manufacturing at higher temperatures can be used due to the stability of BN. Lifetime of tools and dies are increased up to four times. Friction is also lowered and high temperature durability is increased.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to extend their thanks and appreciation to National Boron Research Institute (BOREN) and BOREN Center of Competence for BORON Coatings at ATILIM University Metal Forming Center of Excellence for their support of the research projects. This study has been supported partly by the National Boron Research Institute (BOREN) under research project 2011.Ç0286.

REFERENCES

[1] Prouch J.-J., Alterovitz S.-A., Synthesis and Properties of Boron Nitride, Materials Science Forum, Vol 54&55 (1990), Trans Tech Publications

[2] Klocke, G., Eisenblatter, F., 1994, Dry Cutting, Annals of the CIRP, 46, 2, 519-526.

[3] Willa G., Perkins P.-G., Is there a new form of boron nitride with extreme hardness?, Diamond and Related Materials 10 (2001) 2010_2017

[4] Audronis M., Valiulis A.-V., Silickas P., Recent Developments in the Deposition of c-BN Coatings, ISSN 1392–1320 Materials Science (MEDŽIAGOTYRA), Vol. 10, No. 2. (2004)

[5] Kimura Y., Wakabayashi T., Okada K., Wada T., Nishikawa H., Boron nitride as a lubricant additive, Wear 232_1999.199–206

[6] Klages C.-P., Fryda M., Matthke T., Schsfer L., Dimigen H., Diamond and c-BN Coatings for Tools, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 16 (1998) 171-176

[7] Neo K.-S., Rahman M., Li X.-P., Khoo H.-H., Sawa M., Maeda Y., Performance evaluation of pure c-BN tools for machining of steel, Journal of Materials Processing Technology 140 (2003) 326–331

[8] Jin M., Watanabe S., Miyake S., Murakawa M., Trial fabrication and cutting performance of c-BN-coated taps, Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 443-447

[9] Zhou Z.-F., Bello I., Kremnican V., Fung M.-K., Lai K.-H. , Li K.-Y., Lee C.-S., Lee S.-T., Formation of cubic boron nitride films on nickel substrates, Thin Solid Films 368 (2000) 292-296

[10] Deng J., Wang B., Tan L., Yan H., Chen G., The growth of cubic boron nitride films by RF reactive sputter, Thin Solid Films 368 (2000) 312-31

[11] Zhu P. -W., Zhao Y. -N., Wang B., He Z., Li D. -M., Zou G. –T., Prepared Low Stress Cubic Boron Nitride Film by Physical Vapor Deposition, Journal of Solid State Chemistry 2002 167, 420–424

[12] Ye J., Rothaar U., Oechsner H., Conditions for the formation of cubic boron nitride films by r.f. magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology 105 (1998) 159–164

[13] Tzeng Y., Zhu H., Electron-assisted deposition of cubic boron nitride by r.f. magnetron sputtering, Diamond and Related Materials 8 (1999) 1402–1405

[14] Hu C., Kotake S., Suzuki Y., Senoo M., Boron nitride thin films synthesized by reactive sputtering, Vacuum 59 (2000) 748-754

[15] Zhao Y.-N., Wang B., Yu S., Tao Y.C., He Z., Li D.M., Zou G.T., Preparation of c-BN films by RF sputtering and the relation of BN phase formation to the substrate bias and temperature, Thin Solid Films 320 (1998) 220-222

[16] Jiang L., Fitzgerald A.-G., Rose M.J., Lousa A., Gimeno S., Formation of cubic boron nitride by r.f. magnetron sputtering, Surface Interface Analysis 2002 , 34, 732-734

[17] Yang T.-S., Tsai T.-H., Lee C.-H., Cheng C.-L., Wong M.-S., Deposition of carbon-containing cubic boron nitride films by pulsed-DC magnetron sputtering, Thin Solid Films 398-399 (2001) 285-290

[18] Bewilogua K., Keunecke M., Weigel K., Wiemann E., Growth and characterization of thick cBN coatings on silicon and tool substrates, Thin Solid Films 469–470 (2004) 86–91

[19] Bello I., Chan C.-Y., Zhang W.-J., Chong Y.-M., Leung K.-M., Lee S.-T., Lifshitz Y., Deposition of thick cubic boron nitride films:The route to practical applications", Diamond & Related Materials 14 , (2005) 1154– 1162

[20] Bello I., Chong Y.-M., Leung K.-M., Chan C.-Y., Ma K.-L., Zhang W.-J., Lee S.-T., Layyous A., Cubic boron nitride films for industrial applications, Diamond & Related Materials 14 (2005) 1784 – 1790

[21] Yamamoto K., Keunecke M., Bewilogua K., Deposition of well adhering cBN films up to 2 mm thickness by B-C-N gradient layer system, Thin Solid Films 377-378 (2000)331-339

[22] Keunecke M., Bewilogua K., Wiemann E., Weigel K., Wittorf R., Thomsen H., Boron containing combination tool coatings-characterization and application tests, Thin Solid Fils 494 (2006) 58-62

[23] Cesur H., Kaftanoglu B., *An Experimental Study about CBN Formation for Cutting Tools,* 5th International Conference and Exhibition on Design and Production of Machines and Dies/Molds, 18-21 June 2009, pages: 257-261, Kuşadası, Turkey

[24] Cesur H., Kaftanoglu B., *Machining Performance of CBN Coated Cutting Tools for Die/Mold Applications,* 5th International Conference and Exhibition on Design and Production of Machines and Dies/Molds, 18-21 June 2009, pages: 263-267, Kuşadası, Turkey

[25] Özel T., Karpat Y., Srivastava A., Kaftanoğlu B., "Hard Turning with Variable Micro-Geometry PcBN Tools", Annals of the CIRP, Vol : 57, 1/2008,Pages 73–76

[26] T. Özel, M. Sima1, A. K. Srivastava, B. Kaftanoglu,"Investigations on the Effects of Multi-Layered Coated Inserts in Machining Ti-6Al-4V Alloy with Experiments and Finite Element Simulations", CIRP ANNALS 2010Volume 59, Pages:77–82

[27] Özel T., Thepsonthi T., Ulutan D., Kaftanoğlu B., *"Micro-Milling of Ti-6Al-4V Alloy with Uncoated and cBN Coated Micro-Tools",* 6th International Conference and Exhibition on Design and Production of Machines and Dies/Molds June 23-26, 2011, ATILIM University, Ankara, TURKEY, pages 243-248.

[28] Özel T., Thepsonthi T., Ulutan D., Kaftanoglu B., *Experiments and Finite Element Simulations on Micro-Milling of Ti-6Al-4V Alloy with Uncoated and cBN coated Tools,* CIRP-Annals- Manufacturing Technology (Elsevier), Vol: 60/1- 2011 pages: 85- 88.

[29] Kaftanoğlu, B., Dökmetaş, N., Performance of boron nitride coated tools and dies, "*Advances in Production Engineering & Management* ", 8, (Production Engineering Institute (PEI)), s.177-184, (2013)

[30] N.Dökmetaş, B.Kaftanoğlu, Boron Nitride (BN) Coating of Tools and Dies to Improve Performance in Manufacturing Applications, "International Journal of Mechatronics and Manufacturing Systems, IJMMS ", 7, (Inderscience), s., (2014)

[31] B. Kaftanoğlu, N.Dökmetaş, An Environmentally Friendly Method of Cutting and Forming of Materials by c-BN Coated Tools, "International Journal of Sustainable Manufacturing (IJSM) ", 3, s.143-155, (2014)

[32] B. Kaftanoğlu, N. Dökmetaş, A. E. S. Özhan, T. Hacaloğlu, M. Kılıçkan , On Boron Nitride Coating Of Metals, "Nano Studies ", 10, s.21-28, (2014)

[33] I.O.Yılmaz ,B.Kaftanoglu,T. Hacaloglu, M. Kılıckan, Integration of Press Hardening with Cold Trimming, 5 ICAFT /22 SFU 2015, Chemnitz, 10-11 November 2015, s.105-118.

[34] Şengönül M., Durgun İ., Dökmetaş N., Kalkan H., Kaftanoğlu, B., "Bor Nitrür Kaplamanın, Kaynak Çapaklarının Metal Aparat Yüzeylerine Yapışma Davranışlarına Etkisi", Makina Tasarım Dergisi, Cilt 1, Sayı:1 , 2016, pp.23-30.

[35] B. Çetin, G. Durkaya, H.Kurtuldu, T.Hacaloğlu, M.Gürbüz, B. Kaftanoğlu," Wear resistance performance of boron nitride coatings on end milling cutters", Int. J. Mechatronics and Manufacturing Systems, Vol. 10, No. 3, 2017

[36] Gökmenoğlu, C., Özmeriç, N., Çakal, G., Dökmetaş, N., Ergene, C., Kaftanoğlu, B.," Coating of titanium implants with boron nitride by RF-magnetron sputtering", Bulletin of Materials Science, September 2016, Volume 39, Issue 5, pp 1363–1370

Boronizing: In the Industrial Applications in Turkey, Why Not Find The Place It Deserves?

Arzum Işıtan[1]

[1] Pamukkale University, Faculty of Technology, Department of Machine and Manufacturing Engineering, Denizli, Turkey (aisitan@pau.edu.tr)

ABSTRACT

As a result of the boronizing process, a very thin ceramic layer which has high wear and good corrosion resistance is obtained on the metal surface. Steel, cast iron, and titanium alloys can be easily boronized. The process is applied to the parts being particularly desirable with high hardness for industrial applications such as steel forging molds, glass molds and their parts, plastic injection sleeves, wire drawing dies, injector heads, etc. Our country ranks the first in terms of world boron reserves. However, when we look at the application of boronizing, we cannot find a lot of application in the industry. In our country, hard chrome plating and nitriding processes are widely used in the parts where corrosion resistance is required.

As a result of the interviews with many companies, it was seen that boronization was not known very much. In this study, recognition of boronizing in our industry has been investigated. For some parts, the cost was compared with other surface coating techniques. Consequently, it was determined that the boronizing is much more economical, and parts' life is often significantly more increased than the other techniques. After all, a short industry guide was prepared for the use of boronizing.

INTRODUCTION

The surface of the material is in contact with the external environment and machine part damages usually are started from the material’s surface. The material's resistance against to corrosion, oxidation, and wear which always begin on the surface can be improved by heat treatment processes. Under the bending and torsion stresses, the greatest stresses occur on the surface, and fatigue cracks usually begin on the surface, also. In order to obtain the desired surface properties, successive heating and cooling processes applied to solid metals and alloys are named heat treatments. In addition, heat treatment can be defined as a whole of processes that add value to the value of the material, especially by changing the properties of metallic materials. Since the surface properties of the parts can be changed in a good sense by heat treatment, heat treatments are widely used to improve the mechanical properties of metal and alloys or to improve their workability [1,2,3].

The heat treatment sector is an area that combines technology, R&D, and engineering knowledge. In Turkey, industrial coatings, surface treatment, and galvanizing industries are developed, particularly in parallel with manufacturing sectors which is ongoing rapid development. The mainly sectors such as iron and steel production, heavy industry, automotive, furniture, machinery and spare parts, heating-cooling, white goods, energy, electric and electronics are leading this development in this regard [4]. The heat treatment industry applies surface treatment to the metal, composite, and ceramic materials which are used by all industries mentioned above, thus making a vital contribution to the products of these industries. As a result of the studies carried out for 2012, the global heat treatment market size is calculated as 85.0 billion dollars. Turkey's heat treatment market size for 2015 is projected to be $ 1.1 billion [2].

The metalic material used in Turkish and world industries is steel. Heat treatment is as important as shaping of steel. The correct heat treatment brings the mechanical strength of the steel, wear and corrosion resistance to very high levels. In this way, the part is prevented against damage

types such as wear, corrosion, and fatigue. As a result, the life of the parts extends, and the energy and work required to replace the part or required for reproduction is reduced.

The most common steel surface hardening process used in the industry is carburizing method. The hard and wear resistant steel surfaces can be obtained by carburizing and quenching. However, the hardness on the surface is unstable because of the martensite hardness. While temperature increases, martensite hardness decreases. In the nitriding process, nitrogen diffusion is occured from the surface, and a harder and more stable surface layer is obtained than carburized surface. But nitrogen diffusion is difficult into the steel and not every steel can be successfully nitrided. It can be obtained a harder ceramic coating having more wear resistant by boronizing than carburizing and nitriding: Approx. 900 HV by carburizing, 1100 HV by nitriding, and 2000 HV by boronizing [5].

At least 63% of the world's boron reserves are in our country. Application and activities starting from the boron mineral as raw material are a techno-economic element that closely and directly concerns many sectors and technology fields [6]. Despite the fact that most of the world's boron reserves are in our country and superior surface properties are obtained via boronizing, there is very little practice of boronizing in our country. In this study, the importance and the place of boronizing between heat treatments methods were investigated. Despite the fact that we have abundant and inexpensive sources of boron as a country, it was argued why it is not found an important place in industrial applications.

WHAT IS BORONIZING?

Simply, heat treatments can be divided into 2 basic parts: Annealing and hardening. The heat treatment processes which are aplied in order to facilitate the shaping of the product, as pre-treatment or intermediate process, to correct the structures formed after shaping the product and to remove the stresses arising from the production methods are called annealing.

Surface hardening processes also can be classified as follows [5]:

a) Surface exchange processes: It can be divided into two types as diffusion based (thermochemical) methods and hardening methods. Examples of thermochemical methods include carburizing, nitriding, carbonitriding, and boronizing etc, and the examples of surface hardening processes include surface hardening by flame, induction, laser, electron bombardment, and ion implantation.

b) Hard coating processes: thermal spray, CVD, PVD, chrome plating, etc.

The chemical structure of the surfaces of metals and alloys can be changed by thermochemical methods. In thermochemical method, the elements of carbon, nitrogen, boron etc. are diffused from the surface to inner region of material and the obtained surface is resistant to different stresses.

Boride layer and its advantages have been known since nineteenth century [7]. The process can be applied to steels, cast iron, sintered metal powders, and non-ferrous metals and alloys such as nickel, cobalt, molybdenum and titanium [8]. For thermochemical boronizing, its parameters are 700-1100 °C process temperature, 1-12 hours duration time, and boron yielding media as solid powder, paste, liquid, plasma, or gaseous. Boride layer can also be formed on the material by non-thermochemical methods such as physical vapor deposition (PVD) and chemical vapor deposition (CVD), ion implantation, or plasma spraying [7,8].

By means of diffusion or coating techniques, the boron layer formed on the material actually consists of metallic borides. The hardness of this layer is between approx. 1450 HV-2000 HV, depending on the process parameters and the type of substrate materials. The layer thickness can also vary from a few micrometers to 100 micrometers, depending on the parameters

mentioned above. In Fig. 1 and Fig. 2, some optical and SEM microstructure images obtained using different parameters and different substrate can be seen.

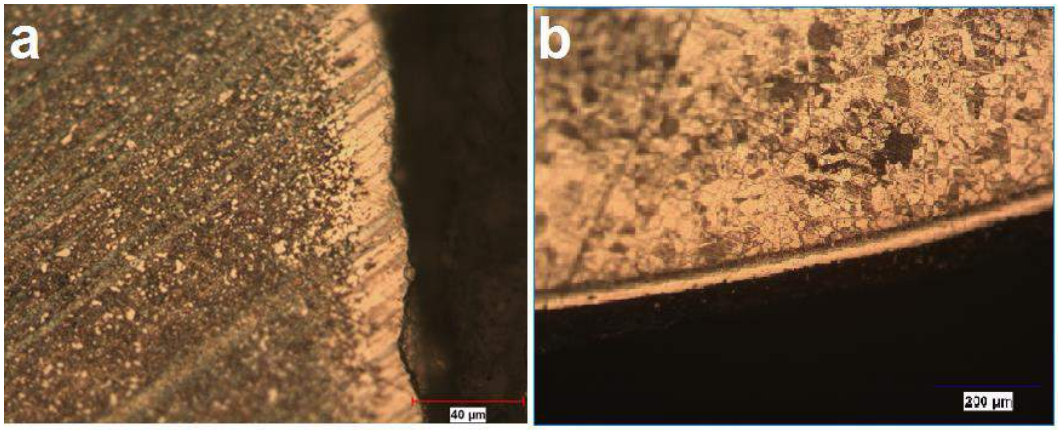


Fig. 1: Microstuctures via obtained optical microscopy for (a) 1.3343 HSS steel boronized at 950 °C for 4 hours and (b) AISI 316L steel boronized at 950 °C for 4 hours

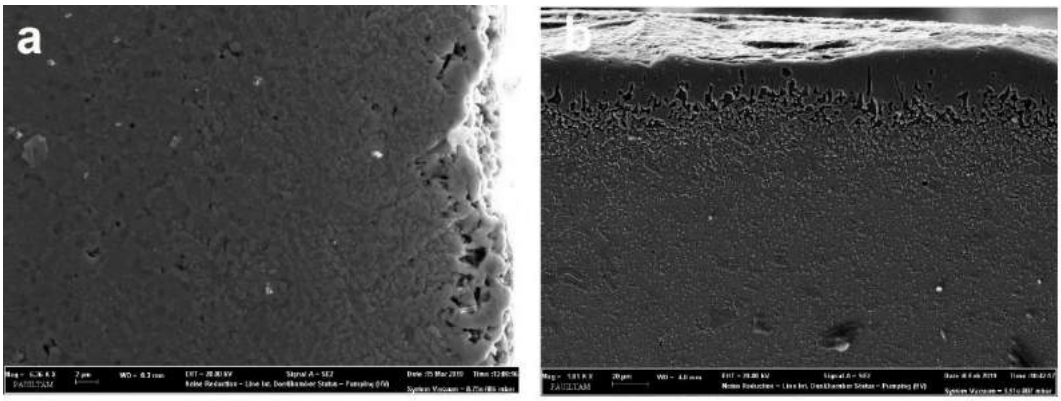


Fig. 2: Microstuctures via obtained SEM for (a) Vanadis 4 steel boronized at 900 °C for 8 hours and (b) AISI D2 steel boronized at 900 °C for 6 hours

Obtained thin boride film having high hardness value can maintain its hardness up to very high operating temperatures. Since the boride layer has a ceramic structure, the corrosion resistance is very high. The substrate material is protected against external influences. Since the coefficient of friction of the layer is very low, substrate material's wear resistance is increased. It should not also be ignored that the surface hardness also increases the wear resistance [7,8]. Armağan et al [9] reported that the hardness value of AISI D2 tool steel increased between 33% and 77% on the surface by boronizing treatment compared to the non-boronized sample. Due to the increase in hardness, determined wear loss was decreased 170%. Çarık et al [10] determined that the hardness value at the AISI 316L stainless steel's surface was increased up to 70% via boriding. It was found that the wear loss was decreased via boriding process approximately 384 %, also. As an example of industrial applications, by using boronized AISI 1040 steel instead of hard chrome plated AISI 4140 steel, it was identified by Işıtan [11] that four times cheaper and having 3-fold service life parts can be obtained.

The boronizing process is especially used in parts where high hardness, abrasion and corrosion resistance are desired, such as die parts (hot forging, wire drawing, extrusion, etc), valve components, nozzles, gears, turbine components, etc. Apart from these, the process are especially useful in biomedical applications, because of its bio-compability. Kaplan and Işıtan [12] obtained that 2789 HV hardness value on the Ti6Al4V alloy's surface which is used in

industrial and biomedical applications. They reported 13 times increasing on wear resistance as a result of boronizing process.

The advantages of the boronizing process can be summarized as follows [7,8,13]:

- At high temperatures (where nitrided steel cannot maintain the hardness), the boron layer retains its hardness.

- It protects the corrosion-erosion resistance of iron-based materials and the other metal and alloys.

- The oxidation resistance of the borided surface is effective at 850 ° C.

- Increases fatigue resistance of working parts in corrosive and corrosive environments and extends their service life.

-Boride layer has bio-compability properties.

Although it has a wide range of application and superior properties to the material, why does it not find the right place in today's industrial applications?

First, it is needed to look at the disadvantages of the boronizing process [7,8,13,14]:

-The operating costs of the boronizing process are higher than that of gaseous cementation and plasma nitriding processes, and application of boronizing is more difficult than these methods.

-When compared to nitrided or carburized steel in terms of the contact fatigue strength (pitting strength) to be obtained by boronizing is lower than that of these methods' results.

-As a result of the boronizing process, it is known that the dimensions of the part increase. As a result of the process, there are changes in the dimensions of the part, as there is a 5-25% volume expansion in the boring layer.

-The hardening temperatures of high-speed steels are generally more than 1150 C, which is not suitable for boronizing.

-After boronizing, there may be salt residues and unreacted boron on the part's surface. Eliminating of these causes a waste of time and money.

-As the process takes place at high temperatures, it is impossible for the metals and alloys whose melting temperature is low to be boronized by thermochemical method.

-And since the process is applied at high temperatures, some materials may need to be heat treated again after boronizing.

In spite of all these disadvantages, effective applications with correct material and part selection can be made with the boronizing applications. Our country is a *boron paradise*. Most of the raw materials required for boronizing are domestic and cheap. However, when we look at the heat treatment sector in our country, it is seen that the number of the firms engaged with boronizing does not exceed the finger of a hand. Although there is a wide awareness about the boron mine in the society, it is seen that the awareness of boronizing is very low on the industrial scale.

RESULTS AND DISCUSSION

Turkey is in the first place in the world in terms of reserves of boron, and boron and its derivatives are used in various fields. Boronizing process is one of the applications of boron for industrial use applied to metals and alloys. As a result of boronizing, a layer which is very thin but has superior properties can be formed on the surface of the material. This thin layer, which

provides high hardness, high wear resistance, high corrosion resistance, and low friction coefficient, can be formed on the material's surface very easily.

Despite all these outstanding properties, boronizing can not find the necessary place in Turkey industry. It is seen that the United States is the leader in boronizing applications. "Turkish Heat Treatment Industry" report by prepared İstanbul Chamber of Industry is indicated that there are lots of problems to be solved in this sector. One of them is that the industry-university cooperation related to heat treatment is not at the desired level yet and there are not enough researchers. Studies carried out within the scope of university-industry collaborations show that the introduction of the boronizing process and its advantages are of great interest. This interest is increasing with the results of especially on-site use.

Although the method has its disadvantages, it has very high usability in terms of its advantages. However, very few of the heat treatment companies operating in our country are making boronizing applications. This is because the advantages of boronizing cannot be adequately explained to the industrial sector which manufacturing a wide range of parts for different sectors.

It is important to make this presentation fast and to bring the boronizing process to the industry for the support of economical development of the country.

CONCLUSIONS

This study can be summarized as follows:

- Our country ranks first in the world in terms of boron reserves. However, the same cannot be said about boronizing applications.

-Boronizing is not enough known in Turkish industry.

- The number of companies that implement the boronizing process is very low in our country.

-The boronizing process and its advantages should be introduced and explained especially through university-industry collaborations.

REFERENCES

[1] Metals Handbook Desk Edition, Glossary and Terms, Part I General Information, ASM International, Edited by J. R. Davis, p. 3141, 1998.

[2] İSO ISIL İŞLEM SANAYİ RAPORU, Küresel Rekabette İstanbul Sanayi Odası Meslek Komiteleri Sektör Stratejileri Projesi, İstanbul Sanayi Odası, ISBN: 978-605-137-593-9 (Elektronik), 2017.

[3] Uluköy, Arzum. 21 NiCrMo2 (AISI 8620) Çeliğinden yapılmış dişli çarklara karbürleme ile beraber borlama işleminin uygulanması. Diss. Pamukkale Üniversitesi, 2005.

[4] http://surtecheurasia.com/, 04.04.2019

[5] Lampman, S. Introduction to Surface Hardening of Steels, ASM Int, Heat Treating, Ch .2., pp. 259-267, 1991.

[6] TÜBİTAK BOR RAPORU, 2004
https://www.tubitak.gov.tr/tubitak_content_files/vizyon2023/mm/Ek2h.pdf

[7] Matuschka, A. G. Von. Boronizing, The Alden Pres Ltd., Oxford, England, s.1145, 58, 61-65, 1980.

[8] Özbek, İ. Borlama Yöntemiyle (AISI M50, AISI M2) Yüksek Hız Çeliklerinin ve AISI W1 Çeliğinin Yüzey Performanslarının Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2000.

[9] Armağan, E, Kaplan, Y., Onar, V, Uluköy, A. Wear Behavior of Boronızed AISI D2 Tool Steel, 16th International Materials Symposium IMSP'2016, At Pamukkale University – Denizli – Turkey, 2016.

[10] Çarık, O., Yıldız, M., Kaplan, Y., Onar, V, Uluköy, A. The Experimental Analysis of Wear Behaviour of Boronized AISI 316L Stainless Steel under Dry Sling Conditions, 16th International Materials Symposium IMSP'2016, At Pamukkale University – Denizli – Turkey, 2016.

[11] IŞITAN, Arzum. Sondaj Makinasında Kullanılan ve Üzerinde Keçe Çalışan Araparçanın Aşınma Performansının ve Kullanım Ömrünün Arttırılması, Mühendis ve Makine, vol. 59, no. 693, p. 47-53, 2018.

[12] Kaplan, Y., and A. Işıtan. "Tribological Behavior of Borided Ti6Al4V Alloy under Simulated Body Fluid Conditions." Acta Physica Polonica, A. 134.1, 2018.

[13] Sinha A.K. Boronizing, Heat Treating, Bl.2., ASM Int, pp. 437-447, 1991.

[14] http://www.bortec.de/boronizing.htm

Influence Target Voltage on The Mechanical and Tribological Properties of c-BN Films Coated with HiPIMS

İhsan EFEOĞLU, Ayşenur KELEŞ and Yaşar TOTİK

Ataturk University, Engineering Faculty (iefeoglu@atauni.edu.tr)

ABSTRACT

Film properties are significantly affected by the coating process. For this reason, magnetron sputtering is widely preferred as it provides good mechanical and tribological properties to films used in the industry. High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) is one of the newest and most popular methods of magnetron sputtering techniques. Compared to other magnetron sputtering methods (dc and pulsed-dc), HiPIMS gives better microstructural, mechanical and tribological properties to films. In addition, the mechanical and tribological properties of the films are influenced by the preposition parameters. One of the most effective of these parameters is the target voltage. In this study, c-BN films were coated with HiPIMS under different target voltages. The N_2 content was kept on 2.5 sccm. The structural and chemical properties of the coated films were investigated by SEM and FT-IR, respectively. Mechanical properties are determined by microhardness and scratch test. The tribological characteristics were investigated with pin-on-disc tribotester. The thickness of the films increased with increasing target voltage value. The highest critical load value (Lc≈68N) was obtained from the highest target voltage value (-900V). The highest hardness value was measured as 65GPa.

INTRODUCTION

Boron is a semi-metallic element used for many purposes. The compounds of boron with carbon, nitrogen and titanium are used in many parts of the industry, especially in defense industry (Weimer, 1997). Ultra hard B_4C, c-BN and TiB_2 compounds are preferred in armor and tanks, in the defense industry (Riviere et al., 1996; Garcia-Luis et al., 2005; Keunecke et al., 2006; Bidev et al., 2013). Boron compounds are generally grown as thin films by physical vapor deposition (PVD) methods (Weimer, 1997). However, after the diamond, the c-BN film (the second hardness in the world) has compressive internal stresses that reduce the adhesion properties of c-BN film (Audronis et al., 2004; Veprek, 2013). The most commonly used methods of PVD are the methods of magnetron sputtering with dc, pulsed-dc and rf power supply (Arnell and Kelly, 1999; Kelly and Arnell, 2000; Pranevicius, 2007). The latest development of the magnetron sputtering technique is HiPIMS. The films synthetized with the HiPIMS technique, which is about 20 years old, have denser, harder and better adhesion properties compared to other power sources (Kouznetsov et al., 1999). When the literature is searched, the c-BN film synthetized by the HiPIMS method is only one (Efeoğlu et al., 2019).

Therefore, in this study, c-BN films were coated with HiPIMS and CFUBMS under different target material voltage. Mechanical and tribological properties of coated c-BN films were investigated.

METHODS

The hardness of 6GPa and circular 4140 steel disks (30mm in diameter and 3mm thick) was chosen as substrate. Before deposition, the substrate materials were polished 0.6µm in roughness and cleaned with ethanol in ultrasonic cleaner. c-BN films were grown on 4140 steel using Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering (CFUBMS) System. HiPIMS (for two

B_4C targets), pulsed-dc (for Cr and TiB_2 targets) and dc (for the substrate) were used as power sources during the deposition. Before c-BN film deposition, Cr/CrN/TiB_2/TiBN/TiBCN graded-composite structure was deposited on 4140 steel for reducing internal stress. Constant and variable parameters of coating process are given in Table 1. All parameters except B_4C target voltage were kept constant during the coating process. However, during deposition of c-BN film, only B_4C target voltage was changed as -800V, -850V and -900V.

Table 1. Constant and variable parameters of the coating process

Constant parameters			
Cr interlayer	Cr: 3A (10min)		
CrN interlayer	Cr: 3A – N_2: 14sccm (10 min)		
TiB_2 interlayer	Ti: 1A TiB_2:5A B_4C: 350V (15 min)		
TiBN interlayer	Ti: 1A TiB_2:5A B_4C: 350V N_2: 10sccm (20 min)		
TiBCN interlayer	Ti: 1A TiB_2:3A B_4C: 500V N_2: 10sccm (20 min)		
Substrate bias	For Cr interlayer: -250V For the other interlayers and c-BN : -100V		
N_2 content	2.5sccm (90 min)		
Duty cycle	%4		
The working pressure	0.33Pa		
Variable parameter	K1	K2	K3
B_4C target voltage	800	850	900

XPS (Specs-Flex) and FT-IR (Bruker Vertex) were used for analyze the chemical composition of c-BN-based film. Also, the internal stress and c-BN content were determined using FT-IR graphs. c-BN film thickness values were obtained by SEM (FeI Quanta FEG-450 SEM). The mechanical properties were tested using microhardness tester (Buehler Micromet 2001) with Knoop indenter under 10gf and scratch tester (Antonpaar (formerly CSM)) with Rockwell-C indenter (200µm of tip radius) under sliding speed of 10 mm/min. The tribological tests were carried out by pin-on-disc tribometer (CSM tribo-tester) under 1N load, 10cm/sec with 6.25 mm diameter silicon nitride (Si3N4).

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the SEM pictures for thickness values of c-BN films. The thickness values for K1, K2 and K3 films are 0.91µm, 1.32 µm and 1.4 µm, respectively. The target voltage and the coating ratio are proportional. Therefore, as the target voltage increases, the coating rate and the film thickness increases (Tiron et al., 2015; Khan et al., 2018).

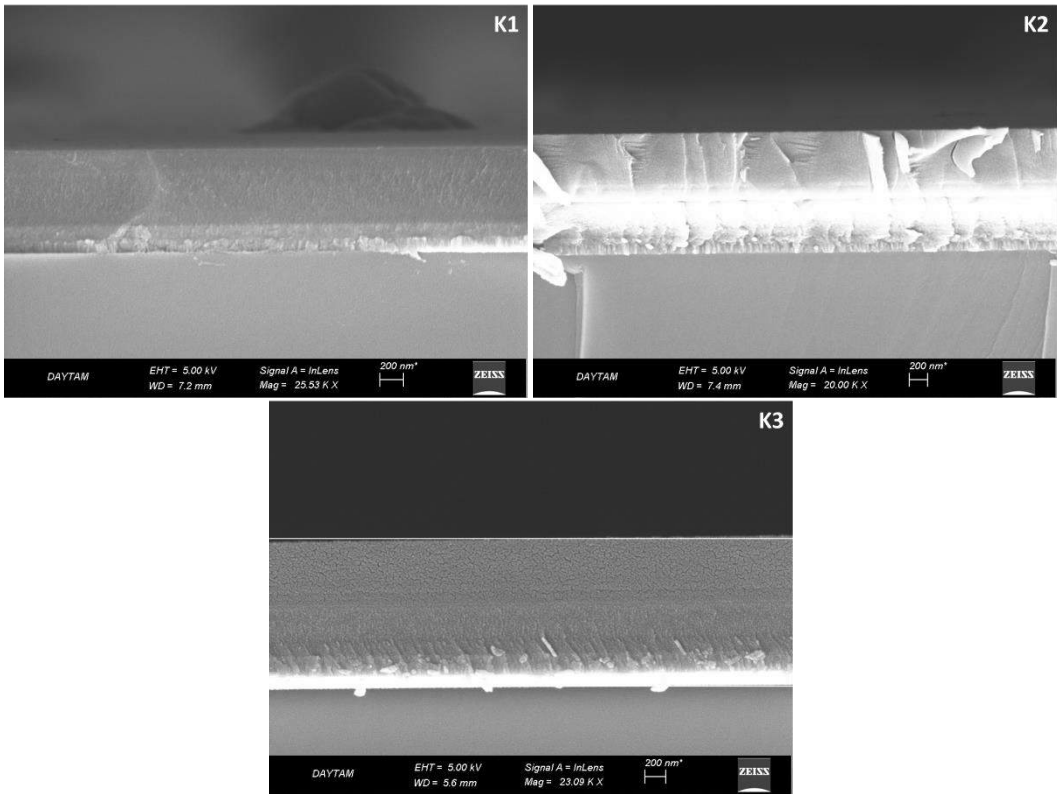


Figure 1. SEM pictures for thickness values of c-BN films

The chemical and mechanical properties of c-BN films are given in Table 2. Also, FT-IR graphs are shown in Fig.2. The c-BN content and compressive internal stress is calculated via FT-IR graphs. In the constant N_2 amount, the increase in the B_4C target voltage increases the deposition rate. Also, B preferably binds with N instead of C. The less N_2 is added to the film with increasing B_4C target voltage. The concentration of C and B decreases with decreasing N concentration. This increase can be interpreted as a result of nitriding of the target surface leading to a decrease in the rate of sputtering of the B_4C target (Prakash and Sundaram, 2016). Therefore, c-BN content increases with increasing B_4C target voltage.

The hardness value and c-BN content decreases with increasing B_4C target voltage. The increased target voltage increases the ion-boron flux ratio. As the ion-boron flux ratio decreases, it decreases c-BN nucleation and hence decreases the hardness value of the film (Schutze et al., 1996; Ma et al., 2016).

Table 2. The elemental amounts (at. %), hardness values (GPa), compressive internal stress (GPa) and c-BN content of films

	N	B	C	Ti	Cr	O	Hardness	Compressive internal stress	c-BN content
	at.%						GPa	GPa	%
K1	44.68	37.9	6.23	7.12	1.83	2.24	65	2.8	70
K2	34.51	44.86	8.59	8.74	1.17	2.13	39	2.4	57
K3	25.23	52.33	12.43	4.62	2.27	4.12	37	1.3	54

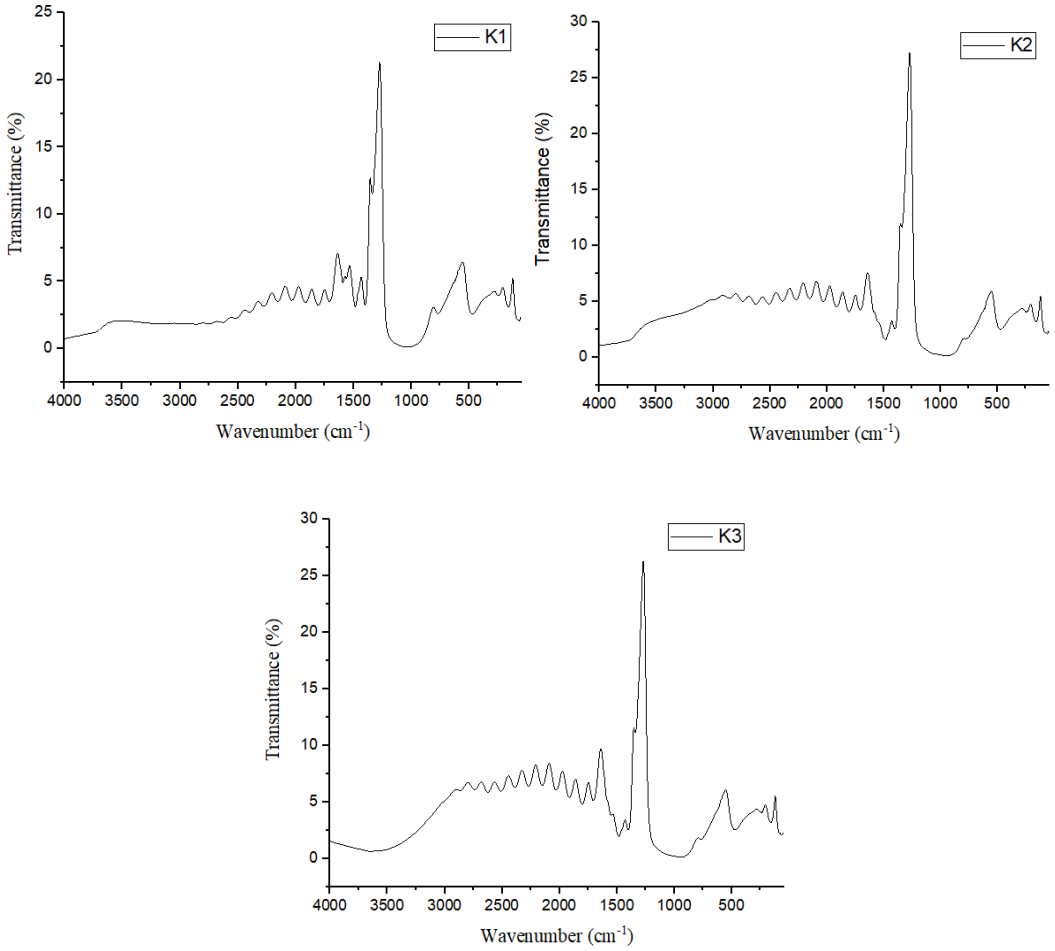


Figure 2. FT-IR graphs of c-BN films

The scratch test for K1, K2 and K3 films is given in Fig. 3,4 and 5, respectively. The critical load value of the films increases with increasing voltage. The critical load of the films increased as the target voltage increased. The high adhesion value depends mainly on the implantation of pulsed plasma. A higher voltage may provide higher velocities for the pulsed plasma implantation. This implantation may cause a wider transition layer between the films and the substrate. The wider transition plate causes increased internal stress. The increase in internal stress causes the decrease in critical load (Yan and Yang, 1995). Also, according to the literature, the most important parameter that increases the adhesion properties of c-BN films is the interlayer coating. Cr interlayer is more superior than Ti interlayer (Murakawa et al., 1991). A comparison has been made about the optical images taken from the scratch tests, no failure is observed up to 40N. After 40N, adhesive failures and edge cracks have occurred in scratch tracks. The adhesive failure amount increases with decreasing film hardness.

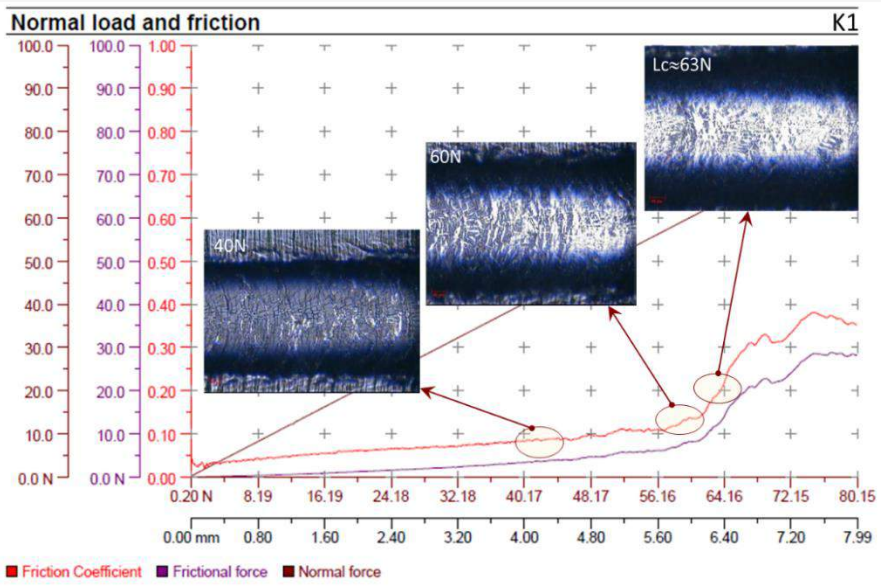


Figure 3. Scratch test for K1

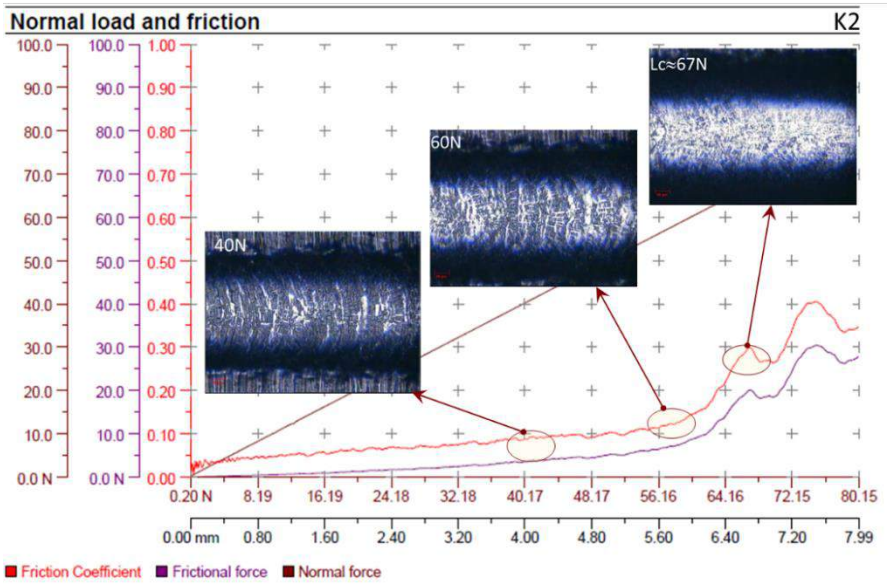


Figure 4. Scratch test for K2

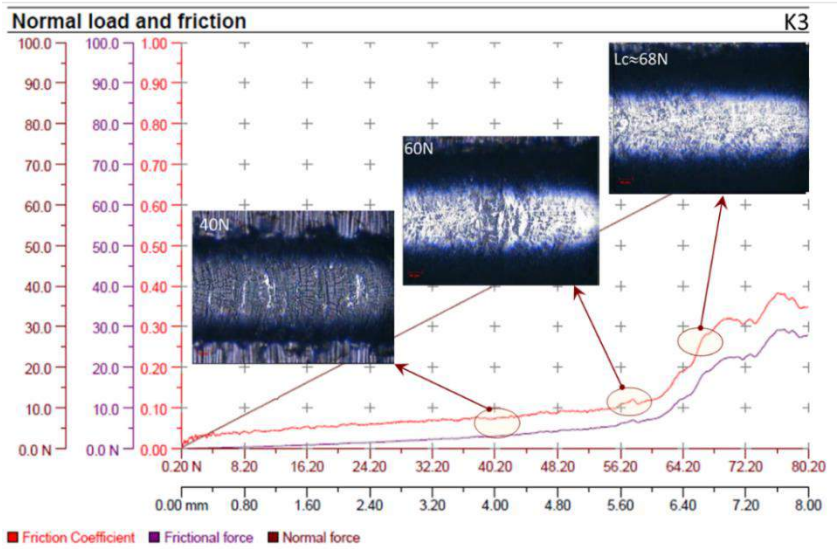


Figure 5. Scratch test for K3

The friction coefficient-distance/time graphs for K1, K2 and K3 are given in Fig.6. The friction coefficient values have 0.86, 0.791 and 0.784 for K3, K2 and K1, respectively. The increasing B4C target voltage increases the amount of c-BN. This is due to the increase in ion bombardment and the enrichment of plasma and increase the amount of c-BN in the film (Ma et al., 2016). Also, friction coefficient decreases as hardness increases due to weak adhesive bonds at contact points. Due to the softer K3 film, the wear particles are very soft and therefore the adhesive bond increases. Therefore, the friction coefficient in K3 is higher than the other coatings (Gao et al., 2015).

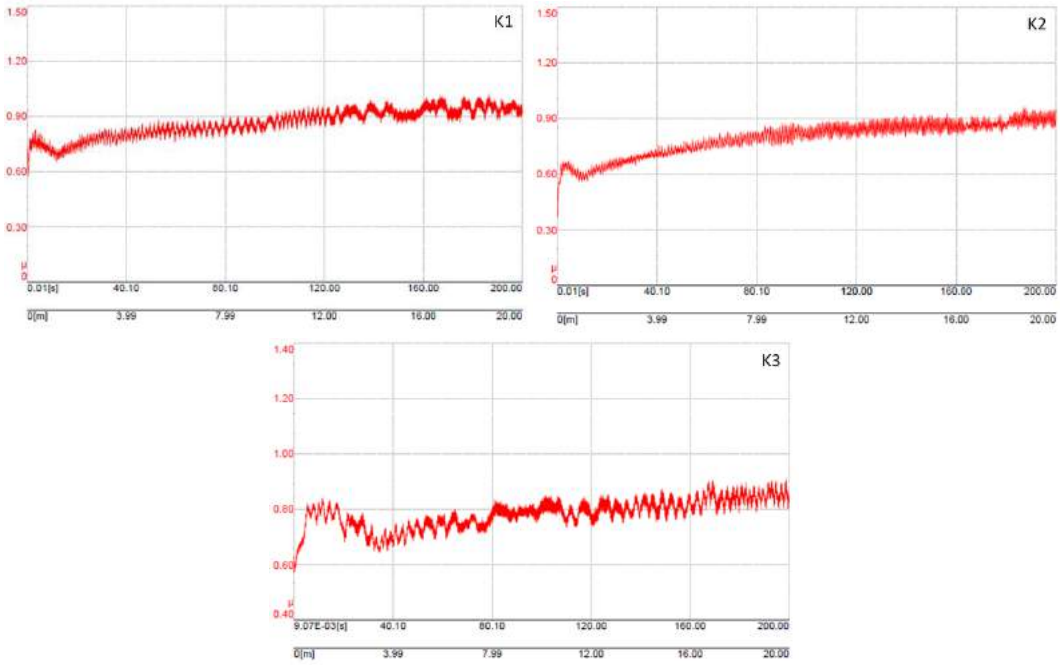


Figure 6. The friction coefficient-distance/time graphs for K1, K2 and K3

CONCLUSIONS

The results of the article are given below:

c-BN films were grown using CFUBMS and HiPIMS at different B4C target voltage values. The film thickness values directly affected by the target voltage. Therefore, the maximum film thickness value (1.4µm) was determined at the maximum target voltage (900V). The maximum hardness (65GPa), minimum friction coefficient (µ≈0.784) and minimum critical load (63N) were obtained from the lowest target voltage (800V). However, the maximum critical load was obtained from the highest voltage of 900V as 68N. The compressive internal stress increases with increasing target voltage. Also, c-BN content decreases with increasing target voltage.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research is part of the TUBITAK (The Scientific and Technical Research Council of Turkey) project was supported by Grand No:215M213. The authors would like to thank to TUBITAK for funding the project.

REFERENCES

Arnell, R.D., Kelly, P.J., Recent advances in magnetron sputtering. Surface & Coatings Technology, 112 (1-3) 170-176, 1999.

Audronis, M., Valiulis, A.V., Silickas, P., Recent Developments in the Deposition of c-BN Coatings. ISSN 1392–1320 Materials Science (Medžiagotyra), 10 (2) 152-156, 2004.

Bidev, F., Baran, O., Arslan, E., Totik, Y., Efeoglu, I., Adhesion and fatigue properties of $Ti/TiB_2/MoS_2$ graded-composite coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering. Surface & Coatings Technology, 215 266-271, 2013.

Efeoğlu, İ., Totık, Y., Keleş, A., Gülten, G., Ersoy, K., Durkaya, G., The adhesion and tribological properties of c-BN films deposited by high power impulse magnetron sputtering. Ceramics International, 45 (3) 3000-3006, 2019.

Gao, X., Liu, Y., Zhao, X.C., Dai, C.Y., Friction and wear behavior of electro-deposition Ni-cBN composite coatings. Proceedings of the 2015 International Conference on Advanced Engineering Materials and Technology, Kim, Y.H. Paris, Atlantis Press, 38 439-445. 2015.

Garcia-Luis, A., Brizuela, M., Onate, J.I., Sanchez-Lopez, J.C., Martinez-Martinez, D., Lopez-Cartes, C., Fernandez, A., Mechanical properties of nanocrystalline Ti-B-(N) coatings produced by DC magnetron sputtering. Surface & Coatings Technology, 200 (1-4) 734-738, 2005.

Kelly, P.J., Arnell, R.D., Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum, 56 (3) 159-172, 2000.

Keunecke, M., Wiemann, E., Weigel, K., Park, S.T., Bewilogua, K., Thick c-BN coatings – Preparation, properties and application tests. Thin Solid Films, 515 (3) 967-972, 2006.

Khan, W., Wang, Q., Jin, X., Effect of Target Composition and Sputtering Deposition Parameters on the Functional Properties of Nitrogenized Ag-Permalloy Flexible Thin Films Deposited on Polymer Substrates. Materials, 11 (3) 20, 2018.

Kouznetsov, V., Macak, K., Schneider, J.M., Helmersson, U., Petrov, I., A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. Surface & Coatings Technology, 122 (2-3) 290-293, 1999.

Ma, Q., Zhou, F., Wang, Q., Wu, Z., Chen, K., Zhou, Z., Kwok-Yan Li, L., Influence of CrB_2 target current on the microstructure, mechanical and tribological properties of Cr–B–C–N coatings in water. RSC Advances, 6 (53) 47698-47711, 2016.

Murakawa, M., Watanabe, S., Miyake, S., Manufacture of c-BN Films with Improved Adhesion. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 140 753-758, 1991.

Prakash, A., Sundaram, K.B., Deposition and XPS studies of dual sputtered BCN thin films. Diamond and Related Materials, 64 80-88, 2016.

Pranevicius, L., Vapor deposition coating technologies. Coatings Technology Fundamentals, Testing, and Processing Techniques, Tracton, A.A. New York, CRC Press, 32.31-32.30, 2007.

Riviere, J.P., Miguet, S., Cahoreau, M., Chaumont, J., Delafond, J., Formation of TiB_2 coatings at room temperature by dynamic ion mixing. Surface & Coatings Technology, 84 (1-3) 398-403, 1996.

Schutze, A., Bewilogua, K., Luthje, H., Kouptsidis, S., Preparation of cubic boron nitride films by reactive sputtering from a boron carbide target. Diamond and Related Materials, 5 (10) 1130-1135, 1996.

Tiron, V., Velicu, I.L., Vasilovici, O., Popa, G., Optimization of deposition rate in HiPIMS by controlling the peak target current. Journal of Physics D-Applied Physics, 48 (49) 8, 2015.

Veprek, S., Recent search for new superhard materials: Go nano! Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 31 (5) 050822, 2013.

Weimer, A.W., Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. London, New York, 1-636, Chapman & Hall. London, New York, 1997.

Yan, P.X., Yang, S.Z., Pulse Plasma Beam Deposition of Cubic Boron-Nitride Films on GCR15 Steel Bearing Substrate at Room-Temperature. Applied Surface Science, 90 (2) 149-153, 1995.

Abrasion Resistance of Vitreous Enamel Coatings with Addition of Boron Carbide (B_4C) Particles

Nurullah Çöpoğlu[1,2], Bekircan Tanış[1], Şemsi Melih Gülen[1], Murat Kaya[1], Tamer Cengiz[1], Buğra Çiçek[2, 3*]

[1] Gizem Frit Research and Development Center, Enamel Solutions, Sakarya 2nd Organized Industrial Zone, 54300 Hendek/Sakarya/Turkey

[2]Department of Metallurgy and Materials Science Engineering, Yıldız Technical University, 34210 Esenler/Istanbul/Turkey

[3]Koç University Akkim Boron Based Materials and High Technology Chemicals Research and Application Center, Rumelifeneri Yolu, 34450 Sarıyer/Istanbul/Turkey

ABSTRACT

Vitreous enamel coating is an inorganic coating with corrosion and abrasion resistance, thermal stability and hardness, owing to its glass-ceramic structure. Such enhanced properties make vitreous enamel coatings highly applicable for cookware applications. In vitreous enamels, abrasion resistance is an important property due to widely exposure to chemicals (i.e. detergent), high temperature (i.e. cooking) and abrasion (i.e. scratching). Several methods been applied in order to enhance abrasion resistance properties of enamel surfaces, in this research boron carbide powders were applied to vitreous enamel matrix since it is used widely in many industrial fields concerning its low density (2,52 g/cm^3), high melting temperature (2445 °C) and semi-conductivity at high temperatures providing gradual cooking temperatures. In particular, boron carbide (B_4C) has good chemical and abrasion resistance since it is one of the hardest materials. In this study, a typical alkaline-borosilicate frit produced respecting the industrial production process and boron carbide is added to the vitreous enamel matrix 8 wt.% in respect with the initial composition. Then, B_4C distribution in vitreous enamel matrix and abrasion mechanisms were investigated in detail. This study presents effects of the boron carbide addition as a hard particle on the abrasion resistance of the vitreous enamel matrix. Achieved results show, B_4C particles exhibit a homogenous distribution on the enamel surface with an expected mechanical abrasion resistance.

Keywords: vitreous enamel, abrasion resistance, enamel surface abrasion, boron carbide

1. INTRODUCTION

Vitreous enamel coatings are inorganic glass-ceramic coatings with optimal abrasion and corrosion resistance, thermal stability and hardness. Such enhanced properties make vitreous enamel coatings highly applicable for cookware. [1] Mechanical properties have an important place in vitreous enameling and enamels have optimal mechanical properties by means of hardness, impact resistance, adhesion etc. The abrasion resistance of the vitreous enamel coatings gains importance with the developing application areas. Micro and macro abrasions creates a path between enamel layer and the metallic substrate. This path causes corrosion of the metallic substrate and degradation of enamel coating. For instance, in the cookware industry, the abrasion resistance is very important due to the health-related problems. When the enamel coating on the enameled metallic substrate has abraded, the metallic particles that split from the metallic substrate mix with the food and get in the human body. Hence, the concept of improving abrasion resistance of vitreous enamels has gained an importance in recent years

with idea of improving mechanical properties. Modifying the chemical composition of frits with addition of milling additives is a successful method and related to the total porosity and porosity dimension distribution in the coating. [2] Another method involves particle addition into the enamel matrix. The particles need to resist enamel firing temperature, must have a good affinity with the vitreous matrix and should not be agglomerated. [3]

Boron carbide (B_4C) is a synthetically produced material used widely in materials science and many other industrial fields such as abrasive and wear-resistant products, armor and nuclear applications due to its low density compared with other carbides (2.52 g/cm^3), high hardness (38.1 GPa), high melting temperature (2450 °C), chemical resistance, abrasion resistance and semi-conductivity at high temperatures. [4] [5] [6] Boron carbide (B_4C) is one of the hardest materials known (third after diamond and cubic boron nitride), its abrasive resistance in arbitrary units is between 0.4 - 0.422 while diamond which is the top of the scale is 0.613. [4] Also, boron carbide corresponds to the particle addition to the enamel matrix standards.

In the literature, most of the studies include tungsten carbide (WC), silicon carbide (SiC) and graphite. Researches stated that addition graphite particles reduce the abrasion resistance of enamel due to agglomeration and flake formation and, WC and SiC addition improves the abrasion resistance. [7]

2. MATERIALS AND METHODS

3 different enamel compositions were prepared as shown in Table 1 and Table 2. Enamel coated 10 × 10 × 0,45 cm cast iron plate was fired in laboratory type furnace at 770 °C for 12 minutes. Scanning electron microscopy (SEM) systems were used to observe the sample surface and cross-section. Abrasion resistance test was performed by TS EN ISO 10545-7 (Determination of resistance to surface abrasion for glazed tiles) abrasion resistance test standard. [7] [8] Surface tests were reported by eye control.

Table 7. Composition range of studied samples

Enamel Composition (%)	
Na_2O	7,49 – 7,79
K_2O	1,78 – 2,08
Li_2O	1,56 – 1,86
CaO	7,02 – 7,32
MgO	2,56 – 2,76
BaO	0,12 – 0,16
CoO	0,43 – 0,73
CuO	1,06 – 1,12
Fe_2O_3	1,13 – 1,43
Cr_2O_3	1,82 – 2,12
Al_2O_3	1,64 – 1,94
B_2O_3	18,9 – 19,2
SiO_2	45,06 – 45,66

TiO_2	4,79 - 5,22

Table 8. Sample contents and designations

Designation	Sample Content
A	Without boron carbide
B	4 wt.% boron carbide
C	8 wt.% boron carbide

2.1.Preparation and Application of Enamel

In all applications, the particle size of the enamel was measured with 150 mesh sieve and brought to 0.5 particle size. Quartz is added as 8 wt.% only the sample A. The enamel mixture which has been brought to the desired particle size, has been applied to the previously sandblasted 10 × 10 × 0,45 cm cast iron sheet. The firing process has been done in a box furnace (Protherm PLF 110/30) at 770 °C for 12 minutes. At the end of the application, 200 ± 20 µm coating layer thickness is obtained on the cast iron sheet. One coat one firing application has been applied.

3. RESULTS AND DISCUSSION

SEM Images

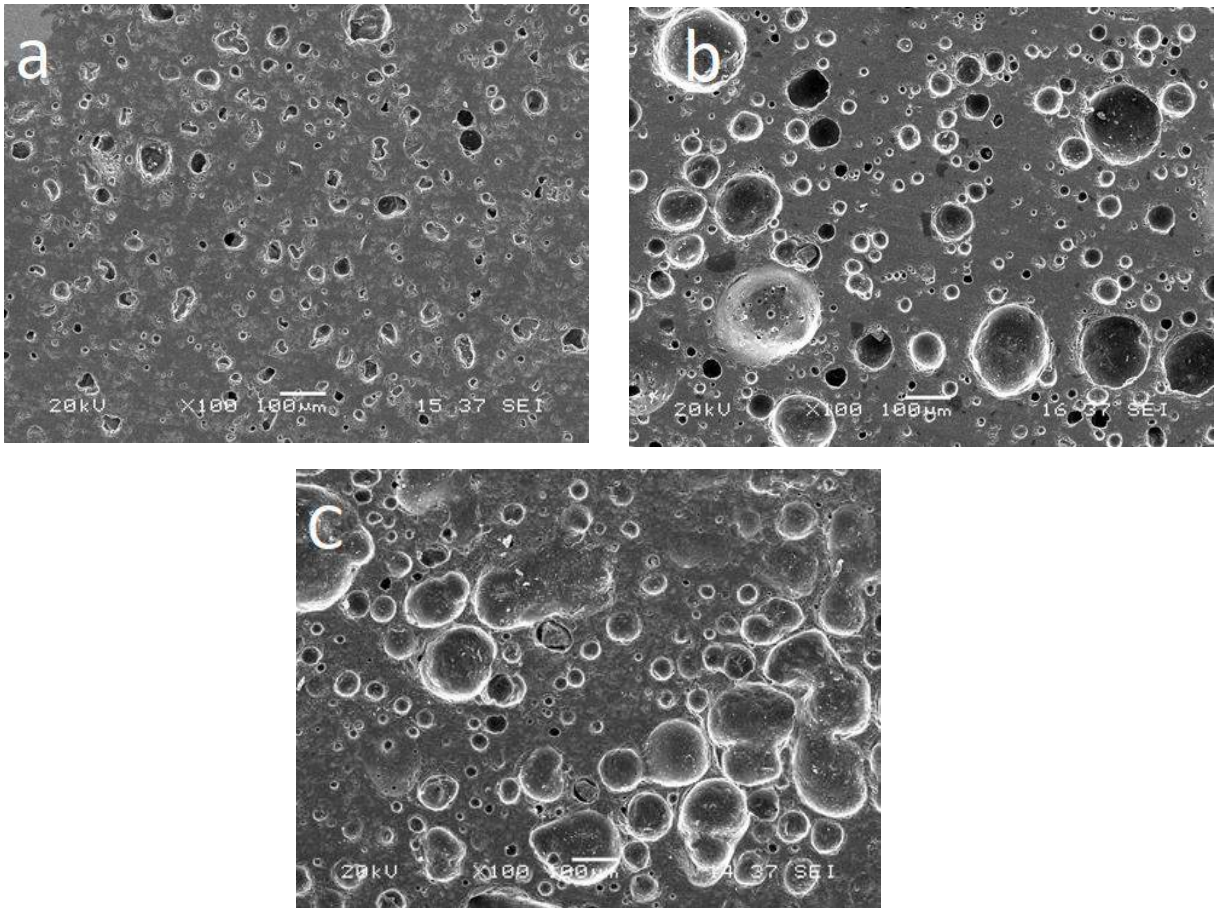


Fig. 11: SEM images of the studied samples (a) without boron carbide, (b) 4 wt. % boron carbide and (c) 8 wt. % boron carbide.

Figure 1 shows the SEM images of the studied samples. Typical SEM image of the enamel coating can be seen in Fig. 1(a). The quartz mill additive gives less porosity with smooth surface however small number of pores can be seen on the surface. Figure 1(a) shows well distributed quartz particles in the enamel layer with greater porosity level since the quartz addition creates greater pores compared with the other mill additives. Boron carbide added samples show optimal porosity since the added particles fills the pores on the surface layer. Figure 2(b) shows the 4 wt. % boron carbide addition into the enamel matrix. The boron carbide particles can be easily seen with their color and particle size. However, their distribution in the enamel layer needs to be improved. Figure 1(c) shows 8 wt. % addition of boron carbide into the enamel matrix. 8 wt.% B_4C added sample gives much smoother surface and less porosity compared with the 4 wt.% B_4C added sample. So, one can say that the boron carbide addition decreases the total porosity. In the boron carbide added samples, the surface roughness is greater than the sample without boron carbide. Surface roughness is an important parameter in the abrasion resistance mechanism however boron carbide particles makes the surface denser.

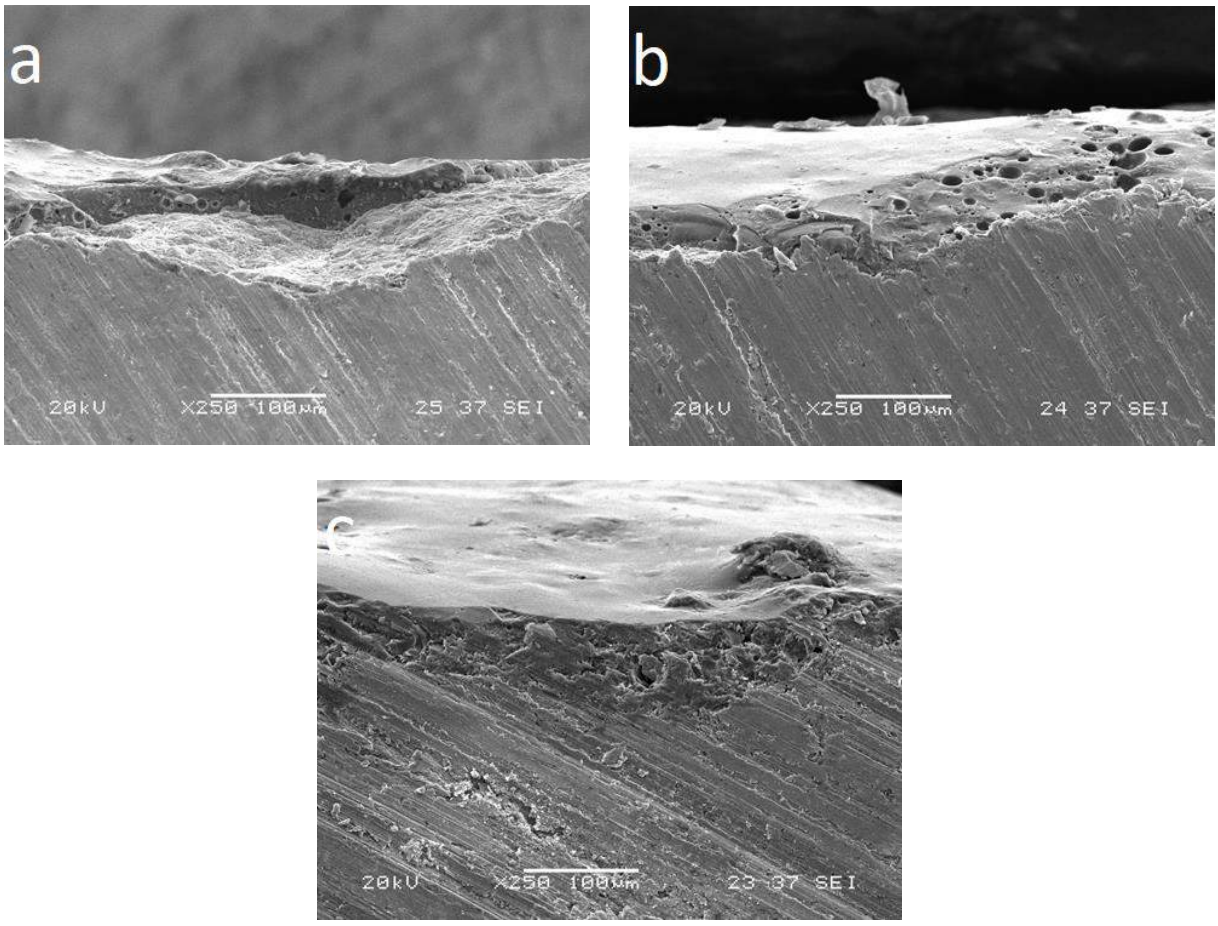


Fig. 12: SEM images of the cross section of the studied samples (a) without boron carbide, (b) 4 wt. % boron carbide and (c) 8 wt. % boron carbide.

Figure 2 shows the SEM images of the cross section of the studied samples. All of the samples show good adhesion between enamel layer and cast-iron substrate. In the cast iron enameling phenomena, the coating thickness is an important parameter because of the nature of oxide layer in the cast iron. Different iron oxides that are evolving in the process of enameling causes cracks due to the different coefficient of thermal expansion values of the different iron oxides. Hence,

the coating thickness and parameters are more important than the steel enameling process. Fig. 1(a) shows typical enamel layer with small amount of porosities. Sample cutting faults are visible in the specimen however the coating can be seen easily. In Fig. 2(b), a decrease in number of pores and an increase in smoothness of the surface can be seen. Boron carbide particles starts to get in the glass-ceramic matrix however, the addition was not enough to satisfy the enamel coating requirements. Fig. 2(c) shows dense and smooth coating with well embedded particle distribution. The adhesion between cast iron and enamel coating is very good since the coating fulfills mechanic, chemical, dendritic and electrolytic adhesion parameters greatly. Particle agglomeration is an undesired problem in the hard particle addition, however boron carbide particle shows no agglomeration with good particle distribution. From the information that states sample C shows better properties in the means of surface, adhesion and amount of porosity, the abrasion resistance test is applied only on the sample C.

Abrasion Resistance

Abrasion mechanism starts from the pores where crack nucleates by micro cracks and spreads one pore to another. The nucleation of the cracks and the complete crack formation mechanism is strongly dependent on the glass-ceramic structure. Several methods have been developed to increase the mechanical strength of the glass ceramic structures however, the structure has the brittle fracture mechanism. Due to the brittle fracture mechanism of the glass-ceramic structure, the pores on the enamel layer are critical for crack propagation and decrease the mechanical resistance.

Table 9. Abrasion resistance test results of the sample C.

Revolution	Visibility of visual failure
100	Not visible
150	Not visible
600	Visible

Abrasion resistance test is applied with EN ISO 10545-7 Test Standard. The test is carried out with visual device. The revolution has stopped when the visual failure is observed. The test results are shown in Table 3. According to the standard the sample is classified as number 2. Since the distension during firing and smooth surface, abrasion must be very intense because of the crack formation with the first abrasion of 500 – 1000 cycles. However, sample C showed no abrasion till 850 cycles. The dense structure and smooth surface properties do not allow a harsh abrasion. Comparing with the other studied particles in the literature, boron carbide addition gave far better results in the view of abrasion resistance.

4. CONCLUSION

In this study, abrasion resistance related effects of boron carbide (B_4C) addition to the enamel matrix has investigated. Cast iron was chosen as metallic substrate and electrostatic spraying method was used in process. Boron carbide particles were added in different proportions and quartz was added to standard enamel coating. SEM and EDS analyses were made to investigate surface and coating adhesion related properties. Abrasion test was made with ISO 10545-7 Standard accordance with the literature. According to the results obtained from the study, boron carbide addition increases the abrasion resistance of vitreous enamel coatings with decreasing porosity and optimizing surface smoothness. In addition, it is observed that the amount of added

particles and particle distribution has an important effect on vitreous enamel coatings and mechanical properties are improved as the boron carbide addition increased.

5. REFERENCES

[1] A. Andrews, Porcelain Enamels: The Preparation, Application and Properties of Enamels, Champaign: Gerrard Press, 1961.

[2] S. Rossi, C. Zanella and R. Sommerhuber, "Influence of Mill Additives on Vitreous Enamel Properties," *Materials & Design,* vol. 55, pp. 880 - 887, 2014.

[3] S. Rossi, N. Parziani and C. Zanella, "Abrasion Resistance of Vitreous Enamel Coatings in Function of Frit Composition and Particles Presence," *Wear,* Vols. 332 - 333, pp. 702 - 709, 2015.

[4] F. Thévenot, "Boron Carbide - A Comprehensive Review," *Journal of The European Ceramic Society,* vol. 6, no. 4, pp. 205 - 225, 1990.

[5] B. Cicek and O. Karaahmet, Bor Karbür ve Düşük Sıcaklıklarda Bor Karbür Sentezleme Yöntemleri, Ankara: Nobel Academic Press, 2018.

[6] A. Suri, C. Subramanian, J. Sonber and T. Murthy, "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review," *International Material Reviews,* vol. 55, no. 1, pp. 4 - 40, 2010.

[7] S. Rossi, M. Fedel, F. Deflorian and N. Parziani, "Abrasion and Chemical Resistance of Composite Vitreous Enamel Coatings with Hard Particles," *Surface and Interface Analysis,* vol. 48, no. 8, pp. 827 - 837, 2015.

[8] EN ISO 10545-7 Standard, " Determination of resistance to surface abrasion for glazed tiles," ISO, Geneva, 1999.

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Hardness of Electroless Ni-B Coatings

Yasin Yılmaz1 , Mehmet Uysal2 , Hatem Akbulut3

Sakarya University Esentepe Campus Central Researching Laboratory (SARGEM) 54187 Sakarya

(yasinyilmaz_metalurji@hotmail.com)

ABSTRACT

This study's aim to investigate the hardness, microstructure and surface and cross sections of the electroless Ni-B platings. In this electroless plating process, an alkaline bath with nickel chloride as the supply of nickel and borohydride as the reducing agent was utilized for making the electroless Ni-B platings. The surface and cross textures and plating thickness were investigated by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). Hardness values in both as-plated and heat treated condtions were investigated by a microhardness tester. The structure of electroless plating samples in both as - plated and heat treated conditions were investigated by X-ray diffraction method. The surface topography of electroless Ni-B plating shows a typical cauliflower-like texture, and the cross section of electroless Ni-B plating has a uniform plating thickness and columnar structure together with dendritic microstructure along the section. X-ray diffraction pattern of the electroless Ni-B plating in as-plated condition shows a mixture of amorphous phases together with crystalline Ni-phases, whereas in heat treated condition, (400 ^{o}C, 2 h) electroless Ni-B plating has crystalline Ni_2B and Ni_3B phases rather than Ni-phases, thanks to these crystalline phases, increasing of the hardness of plating layer occurs. Increasing of the hardness is attributed to precipitation hardening effects of these crystalline phases and occuring of grain boundries in the microstructure.

Keywords: Electroless Ni-B plating, Microhardness, Surface and Cross sections, Microstructure

1. INTRODUCTION

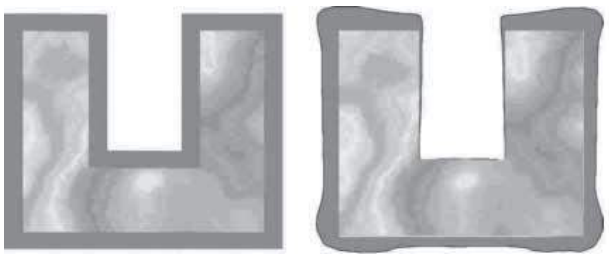
Plating processes are commonly applied with a view to have improvements in the surface characteristics of the materials. In this regards, over the past years great importance was given to metal deposition processes. Electroless plating is a surface engineering process that enables metal-metaloid alloys to accumulate on different types of substrates, containing but not restricted to metals. A lot of hard platings have been advanced to develop the surfaces of materials. In general, these platings are performed on the substrates for controlling wear and friction behaviours. Among the deposition processes, electroless plating is able to generate wear-resistant hard coatings without the utilize of spesific equipment. The first well-done of the method was performed in 1946 by Brenner and Riddel who plated the interior surface of pipes together with a nickel-phosphorous alloys. A few years later, Schlesinger found the borohydride ion, causing to the advancement of electroless nickel-boron platings, attained with that chemical as the reducing agent. The principle of electroless plating is comparatively simple: metallic ions exist in aqueous solution are reduced by means of a chemical agent, without the

requirement for external current source. The electroless plating process can provide a uniform, thin plating layer independent of the size, shape and nature of the substrate material provided that the surface of the substrate material to be plated is treated properly. In contrast to the electroplating method, it can be utilized not merely for smooth surfaces but also for plating particles. Because of no external current is used,the reaction rate during the plating can be comparatively readily controlled and adjusted. Due to the excellent abrasion and corrosion resistance of nickel, the significance of nickel in different applications was proven. **Figure 1** shows the plating layer's uniformity in the electroless process and electroplating process.

Electroless nickel platings have obtained the greatest commercial significance between the electroless platings because of their skill to ensure a wear and corrosion resistant solid surface. Electroless deposited Ni platings have been commonly utilized in various industries such as electronics, automotive, aerospace, medical, petrochemical, food and military etc. This broad area of application could be explained by means of admitted combination of characteristics, containing high corrosion resistance, good wear resistance, uniformity of plating layer and magnetic characteristics. Electroless nickel plating processes are catagorized as Ni-P, Ni-B and pure Ni plating. The reductants in these plating bathes successively are categorized hypophosphite, borohydride or dialkylamine borane and hydrazine. Between the boron-containing reductants utilized with a view to plate the electroless Ni-B plating, borohydrides are choosed to amine boranes with regard to the performance of reduction process, cost-effectiveness of operation and characteristics of the plating. The primary advantages of borohydride-reduced electroless nickel plating layers are their hardness and excellent wear resistance in the as-deposited situation. The hardness of electroless Ni-B platings count on the quantity of boron added to the plating. It has been mentioned that if the boron quantity in the plating increases, the hardness of plating also increases. Commonly, strong platings are able to enhance the wear resistance of the substrate.

Electroless nickel-boron platings are different from their phosphorous-based partners with a higher hardness, that could also be enhanced by means of a well-prefered heat treatment, higher wear resistance and better adhesion but they often show a lesser corrosion resistance. In general, nickel-boron platings consist of a limited account of boron: 0.5 to 3 wt % if amine boran compounds are utilized as reducing agent, and up to 7 wt % if sodium (or potassium) borohydride is utilized. All characteristics of the plating are effected by their boron content, starting by the structure: the dimension of crystallites in as-plated layers decreases with boron content and plating with 5 to 6 wt % boron appear X-ray amorphous. The hardness of nickel-boron platings increases by the amount of joined boron too, although the corrosion resistance appears to be suitably effected by higher boron concentrations.

In this study, electroless nickel-boron plating on the steel substrates was performed by autocatalytic chemical reduction method and its hardness, microstructure and the effect of heat treatment on microstructure and hardness of plating were investigated.



a. **b.**

Fig. 1: Comparison of plating homogenity of electroless deposition and electrodeposition (**a.** electroless deposition and **b.** electrodeposition process)

2. METHODS

2.1. Sample Preparation

The plating was performed on mild steel substrates (St - 37 DIN 17100). Firstly, steel substrates to be plated were cut to pieces with a dimensions of 25 x 35 x 5 mm and after that these substrates were polished after ground with SiC paper, they are washed with detergent water,ultrasonic cleaning was made in acetone for approximately 10 minutes in order to be degreased and in a 30 vol. % HNO_3 acid solution, the substrates were etched for approximately in 10 seconds in order to remove the oxide layers from the surfaces of substrates succesively. Thanks to etch in HNO_3 acid solution with low concentration, the surface roughness of surface of steel substrates are improved so that the surface of the material becomes autocatalytically more reactive, thus allowing the plating layer to adhere better to the substrate surface.

2.2. Chemicals Used in the Experiment and Plating Process

The plating bath used in this study contains nickel (II) chloride hexahydrate ($NiCI_2.6H_2O$) as a nickel ions source, sodium borohydrite ($NaBH_4$) as a reducing agent that the main advantage of borohydride-reduced electroless nickel platings is the superior hardness and abrasion resistance in the deposited state. The reduction efficiency of boron hydride is much higher than dimethyl amino borane and sodium hypophosphate, for the same purpose that it is able to provide up to eight electrons for the reduction of several metals despite the two electrons provided by the sodium hypophosphite. The other components of the plating bath are tallium acetate (TlAs) as a stabilizer, sodium hydroxide (NaOH) as an alkalinity element and ethylene diamine (NH_2-CH_2-CH_2-NH_2) successively. The chemical composition of plating bath is illustrated in **Table 1.** The plating process was performed at temperature of 95±1 ^oC , stirrring rate of 500 rpm and plating time of 60 minutes.

Table 1. The chemical composition of the borohydride-reduced electroless plating bath and process conditions

Bath Composition	Concetration (g / L)
Nickel Chloride	30
Sodium borohydride	0.8
Ethylenediamine	90
Sodium hydroxide	90
Thallium acetate	16
Process Conditions	
PH	14
Temperature (^oC)	95±1
Stirrring rate	500 rpm

2.3. Characterization of the Coating Samples

After the electroless plating process,to investigate the effects of the heat treatment on the electroless Ni-B platings, some samples are performed heat treatment in 400 ^{o}C temperature for 2 h in a 95 % Ar - 5 % H_2 atmosphere at a pressure of 1 bar, although chosen conditions for the heat treatment are 400 ^{o}C and 1 h generally, in this study, 400 ^{o}C and 2 h were chosen. In order to determine structures of the platings, in as - plated and heat treated (400 ^{o} C and 2 hours) conditions, X-Ray Diffraction (XRD) analysis was performed and by this method, amorphous and crystalline phases in the platings were uncovered. The surface and cross sections of the plating samples and platings' thickness were investigated by Field Emmision Scanning Electron Microscopy (FESEM). Plating samples for investigating the surface and cross section were prepared with 5 mm width. The cross section samples were mounted in resin and grounded with SiC paper with 250, 400, 600, 800 and 1200 grid successively. After the grinding, samples were polished with 0.3 μm Al_2O_3 suspension and surfaces cleaned with ethanol. In order to determine the platings' hardness in both plated and heat treated condition, hardness testing were performed with a Vicker' s indenter under a 25 g load. The indentation time for each measurement was 10 s and the minimum 5 measurements were performed for each sample and average hardness values were reported.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The electroless Ni-B plated sample's FESEM image was illustrated in **Figure. 2** and from this image, it shows a typical cauliflower-like surface texture and this enhance the plating layer intrinsically lubricious and this characteristic is consistent with previous studies.

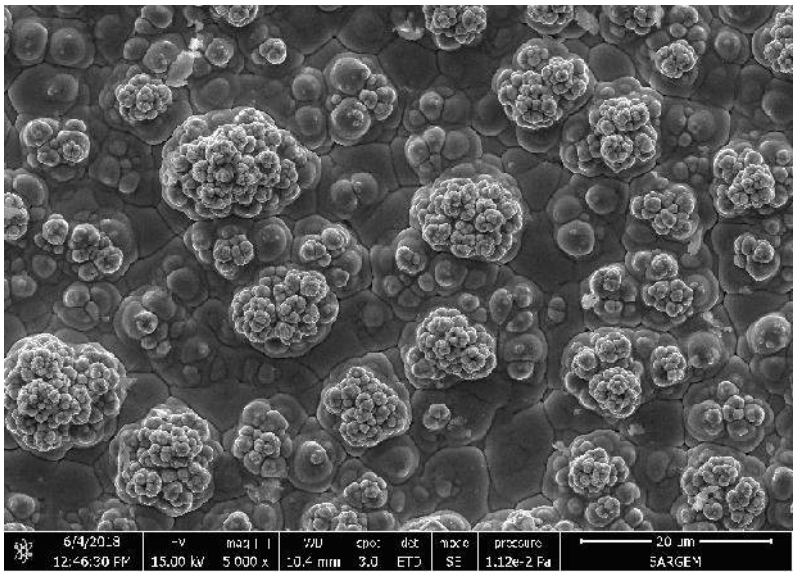


Fig. 2: Field Emission Scanning Electron Micrograph of Electroless Ni-B Plating Sample (x 5000)

In Figure.3, cross section of the electroless Ni-B plating sample is illustrated, according to this image, the thickness of the plating in the section is uniform and this microstructure consists of

both columnar and dendritic structures. Besides, from this cross section image the plating doesn't contain any porosity. The plating thickness corresponds to averagely 15.43 μm.

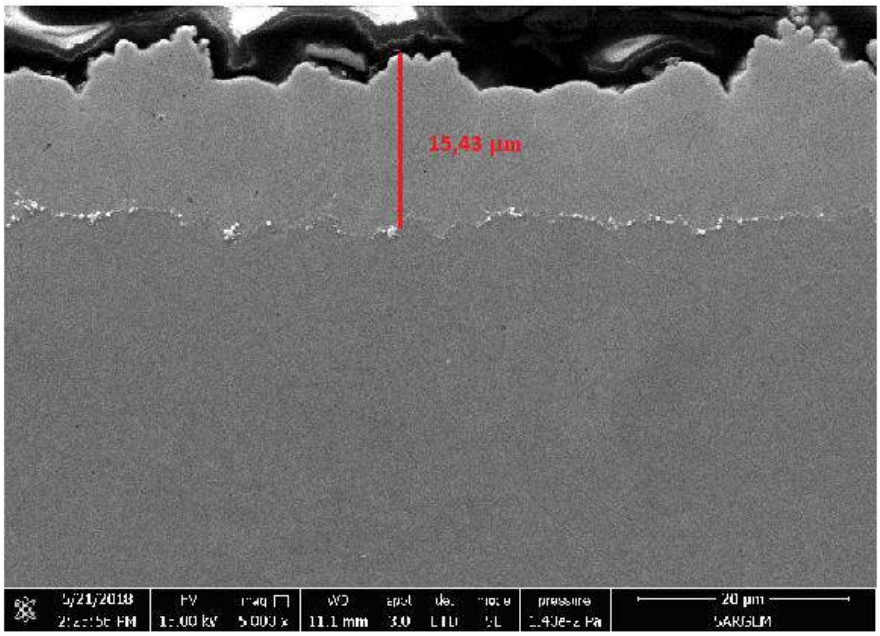


Fig. 3: Cross section image of the electroless nickel-boron plating sample (x 5000)

X - ray diffraction pattern of electroless Ni-B plating sample in as - plated condition and heat treated condition are illustrated in Figure 4 and Figure 5. According to this, in as-plated condition, it indicates both an evident crystalline nickel peak in $2\theta=45^{o}$ and a partial wide peak. The presence of this partial broad peak is indicative of the amorphous region. Thus, in the case of as-plated condition, electroless Ni-B coating consists of a mixture of amorphous and crystalline regions. This is slightly different from the results in the literature, because the XRD pattern of electroless Ni-B coating in as-plated condition generally shows a single broad peak indicates the nature of the amorphous phase. The boron content of the electroless Ni-B plating determines whether it is amorphous or crystalline and when boron content is above 5 wt. % , it is considered that the structure of the coating is amorphous, and as the boron content of plating increases, the amount of the amorphous phase also increases.

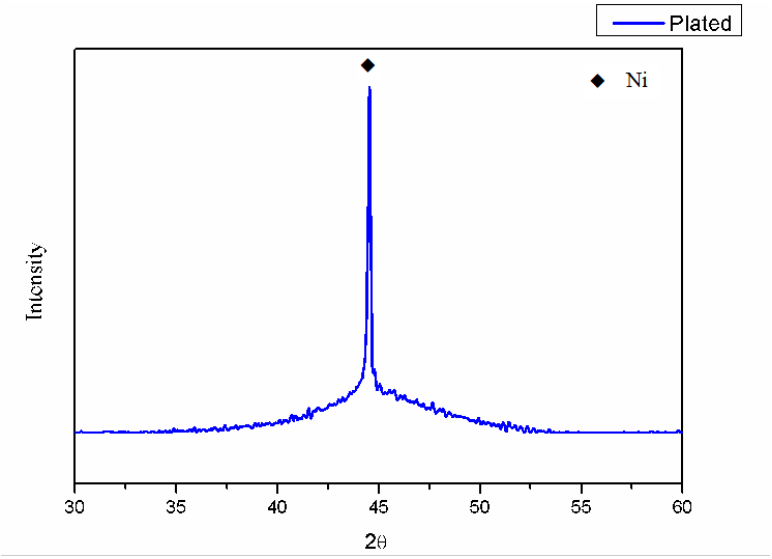


Fig. 4: X-Ray diffraction pattern of electroless Ni-B plating sample in as-coated condition.

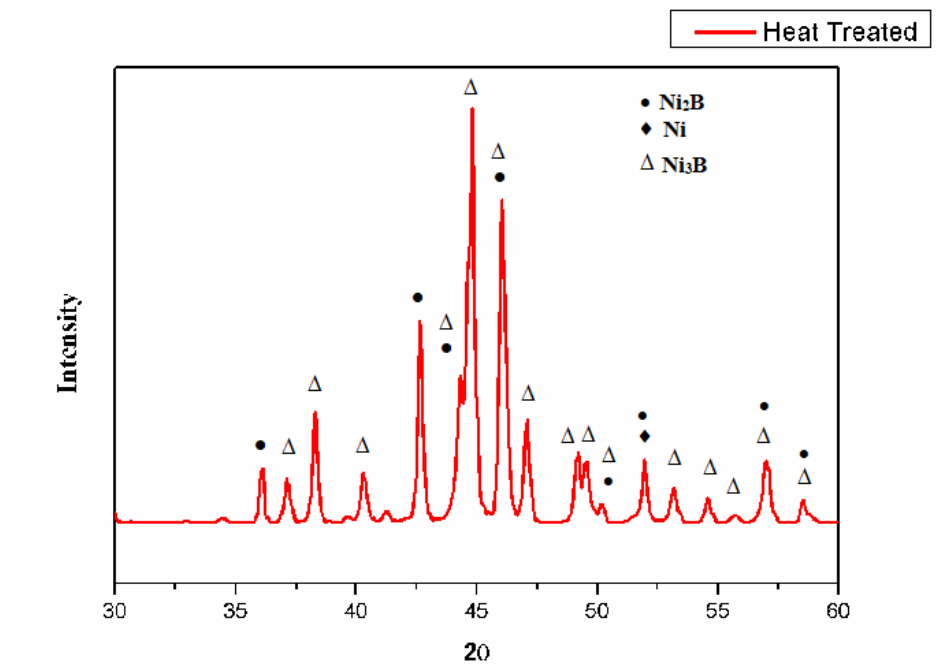


Fig. 5: X-Ray diffraction pattern of electroless Ni-B plating sample in heat treated condition at 400 ^{o}C, 2 h.

Whereas, in the heat treated condition (at 400 ^{o}C, 2 h), in addition to the crystalline nickel peak, predominantly both crystalline tetragonal Ni_2B and orthorombic Ni_3B peaks were observed in **Figure 5.** Therefore, the crystallization of the amorphous and partially crystallized phases in the microstructure occured. As seen here, in the $2\theta=43^{o}$, $2\theta=44.5^{o}$, and $2\theta=50^{o}$ diffraction angles, the crystalline Ni_2B and Ni_3B phases are observed significantly. This is almost in line with previous studies in the literature. The microhardness values of the electroless Ni-B coating are identified in both as-plated and heat treated (400 ^{o}C, 2 h) conditions. According to this, the microhardness of electroless Ni-B plating in as-plated condition is 563 HV_{25} and 769 HV_{25} in heat treated (400 ^{o}C, 2 h) condition. Here, the reason of the increasing of hardness is heat treatment of the electroless Ni - B plating sample (400 ^{o}C, 2h). Because of this heat treatment,besides face centered cubic (fcc) Ni phase, orthorombic Ni_3B and tetragonal Ni_2B intermetallics occured. Thus, increasing of the hardness of the sample was realized. It could be said that the presence of these crystalline intermetallic phases leads to effect of precipitation hardening and occuring of grain boundries in the microstructure. **Table 2** shows the hardness values of the electroless Ni-B plating samples in as-plated and heat treated (400 ^{o}C, 2 h) conditions.

Table 2. Hardness values of the electroless Ni-B plating samples in both as - plated and heat treated (400 ^{o}C, 2 h) conditions

Electroless Ni-B Plating Samples	**Hardness Values (HV_{25})**
A-Plated	563
Heat Treated	769

4. CONCLUSION

In this study, effect of heat treatment on the electroless Ni-B plating sample are investigated. According to this study, the surface topography of the electroless Ni-B plating has a cauliflower-like texture that leads to deposited layer to be a intrinsically lubricant. In plated conditions, the structure of the electroless plating consists of mixture of amorphous and crystalline phases and as boron content of the coating increases, the amount of the amorphous phase also increases. When heat treatment is performed to plating samples (400 ^{o}C, 2h) the crystallization occured and thanks to this crystallization phenomena and crystalline Ni_2B and Ni_3B phases, the hardness values of the electroless Ni-B platings increase. (563 HV_{25} , in as plated condition and 769 HV_{25} in as heat treated condition successively.) In cross section of the electroless Ni-B plating, thickness of the plating layer is uniform and the plating layer doesn't any porosity along the section.

REFERENCES

Madah F., Dehghanian C[*]., Amadeh A.A., Investigations on the wear mechanisms of electroless Ni-B coating during dry sliding and endurance life of the worn surfaces. Surface & Coatings Technology. 282 6 - 15, 2015. Vitry V[*]., Delaunois F., Formation of borohydride - reduced nickel-boron coatings on various steel substrates. Applied Surface Science. 359 692-703, 2015.

Madah F., Amadeh [*] A.A., Dehghanian C., Investigation on the phase transformation of electroless Ni-B coating after dry sliding against alumina ball. Journal of Alloys and Compounds. 658 272-279, 2016. Brenner A., Riddel G.E., Nickel Coating on Stell by Chemical Reduction. Journal of Research of the National Bureau of Standards. 37 31-34, 1946. Bonin[a,*] L., Bains[b] N., Vitry[a] V., Cobley[b] A.J., Electroless deposition of nickel-boron coatings using low frequency ultrasonic agitation: Effect of ultrasonic frequency on the coatings. Ultrasonics 77 61-68, 2017. Vitry[*] V., Bonin L., Increase of boron content in electroless nickel-boron coating by modification of plating conditions. Surface & Coatings Technology. 311 164-171, 2017. Kılıçarslan A., Toptan F., Kerti I., Akımsız Nikel Kaplama Yöntemi ve Seramik Partiküllere Uygulanması, Teknik Yazı, Teknik Yazı, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalurji Mühendisleri Odası. Krishnaveni[a] K., Narayanan[a,*] S.T.S.N., Seshadri[b] S.K., Electroless Ni–B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance. Surface & Coatings Technology. 190 115-121, 2005. Baskaran[a] I., Kumar[a] R.S., Narayanan[b,*] S.T.S.N., Stephen[a] A., Formation of electroless Ni–B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristic properties. Surface & Coatings Technology. 200 6888-6894, 2006. Vitry[a,*] V., Kanta[b] A.F., Delaunois[a] F., Mechanical and wear characterization of electroless nickel-boron coatings. Surface & Coatings Technology. 206 1879-1885, 2011.

TiB_2 ince filmlerin termiyonik vakum ark yöntemi ile üretilmesi

Suat Pat[1]*, Şadan Korkmaz[1], Reza Mohammadigharehbagh[1], Nihan Akkurt[1], Saliha Elmas[2], Uğur Demirkol[1], Mustafa Özgür[1]

[1] Fizik bölümü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir

[2] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü,

(sorumlu yazar elektronik posta: suatpat@ogu.edu.tr)

ÖZET

Titanyum diborür (TiB_2) yüksek erime sıcaklığına sahip oldukça sert yapay bir malzemedir. TiB_2 tabakalar mükemmel ısı iletkenliğine sahiptir. TiB_2 kaplamalar kesme - delme işlemlerinde ve tıbbi implantlarda kullanılır. Termiyonik vakum ark (TVA) kaplama sistemi oda sıcaklığında kaplama yapabilen yeni bir kaplama sistemidir. Bu çalışmada, TiB_2 ince filmler optik, mikroyapı, yüzey ve mekanik özellikleri belirlemek için cam altlıklar üzerine kaplanmıştır. Cam üzerine kaplanmış filmler görünür bölgede geçirgen ve nano yapılıdır. Elde edilen sonuçlar kaplamaların endüstriyel uygulamalar için umut vadetmektedir.

ABSTRACT

Titanium diboride (TiB_2) is an extremely hard ceramic material with high melting point, and it is an artificial material. A TiB_2 layer has excellent heat conductivity. TiB_2 coating are using in the cutting and drilling technology and medical biomedical implant coatings. Thermionic Vacuum Arc (TVA) is a new coating technology at lower temperatures. TVA is a physical vapour deposition system. In this study, TiB_2 thin film was deposited onto glass substrate to investigate the optical, microstructural, surface and mechanical properties of the deposited nano layer. Obtained thin films are transparent in visible region and it shows the nano structural properties. Obtained results show that thin films are promising for the industrial applications.

YÖNTEMLER

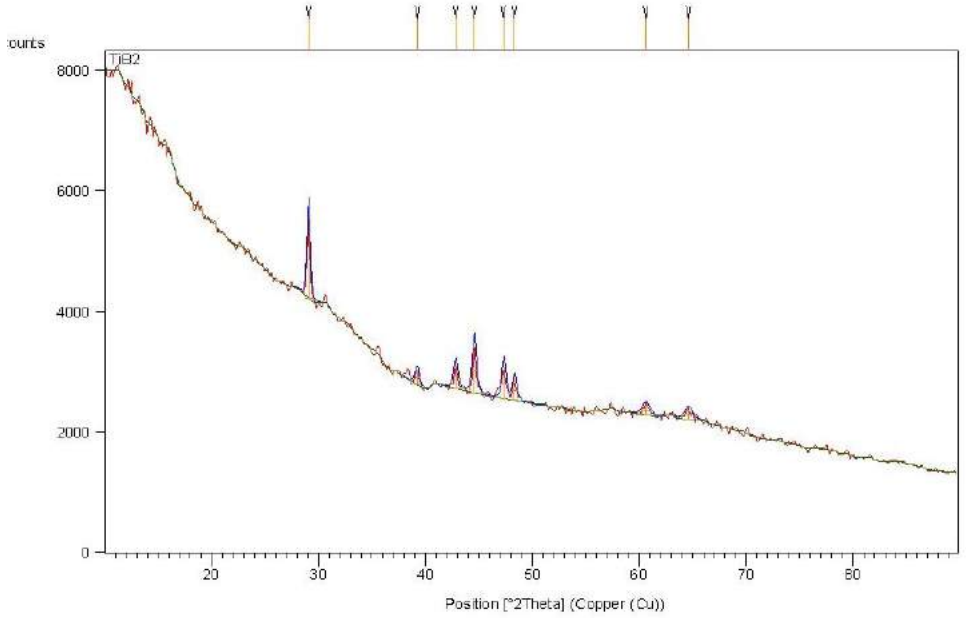
TiB_2 ince filmler Termiyonik Vakum Ark (TVA) yöntemi ile yüksek vakum altında kaplanmaktadır. TVA sistemi saf anod plazması üreten bir sistemdir. TVA sisteminde iki adet elektrot vardır; bunlar anot ve katotdur. Katot elektron tabancası içeren bir sistemdir ve tungsten filamandan yapılmaktadır. Katotdan düşük voltaj ve yüksek akımda elektro elde edilmektedir ve bir Wehnelt silindiri içerisinden geçirilerek yüksek voltaj altında hızlandırılmaktadır. Anot ise buharlaşacak materyali içeren yüksek erime sıcaklığına sahip bir potadır. Tungsten filaman 500 um'lik çaptadır. Filaman akımı 18 A ve hızlandırma voltajı genellikle 500-1000 V aralığında değişmektedir. Kaplama anındaki vakum değeri ilse 10^{-5} torr'dur. TVA sistemi bir plazma kaplama sistemidir. Plazma içerinde var olan yüksek enerjili iyonlar sayesinde yüzeyler yüksek kalitede kaplanabilmektedir [1-6].

Bu çalışmadaki analizler için cam altılık üzerine yapılan kaplamalar kullanılmıştır. Kaplamaların, XRD analizleri için Panalytical Empryan x-ışın analiz cihazı kullanılarak 10-90 ° aralığında ölçümler yapılmıştır. XRD analizlerinden de görülebileceği gibi ince film kaplamaların XRD yansımalarında bir takım yansımalara ait pikler mevcuttur. Elektron

mikroskobu analizleri Hitachi Regulus 8230 cihazı analizler için kullanılmıştır. Raman ölçümleri için Renishaw Raman cihazı kullanılmıştır. Optik ölçümlerden Unico 3800 UV-Vis spektrofotometre ve Filmetrics F20 ince film yansıma ölçüm cihazı kullanılmıştır.

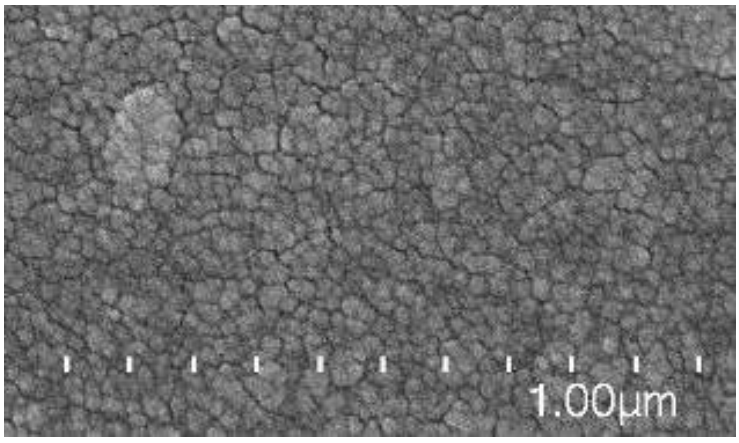
BULGULAR VE TARTIŞMA

Şekil.1'de Panalytical Empryan marka ve model cihaz ile alınan XRD patterni gösterilmektedir. Bu patter'den de görülebileceği gibi TiB_2 kaplamalara ait yansımalar görülmektedir. Elde edilen XRD yansımaları literatür değerleri ile uyumludur [7-9].



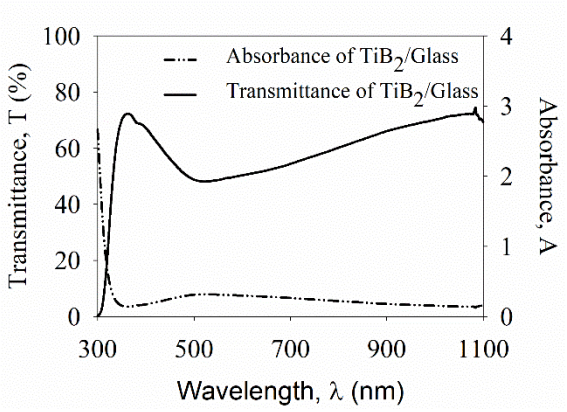
Şekil. 1 TiB_2 kaplamalarının XRD deseni

Cam altlık üzerine üretilmiş TiB_2 kaplamaların yüksek büyütmeli elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 2'de gösterilmektedir. 50.000 büyütmeli yüzey görüntüsü incelendiğinde yüzey oldukça homojen, düz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir. Şekil 2'deki SEM görüntüsüne göreTiB_2 kaplamaların dikey yönde büyümektedir.



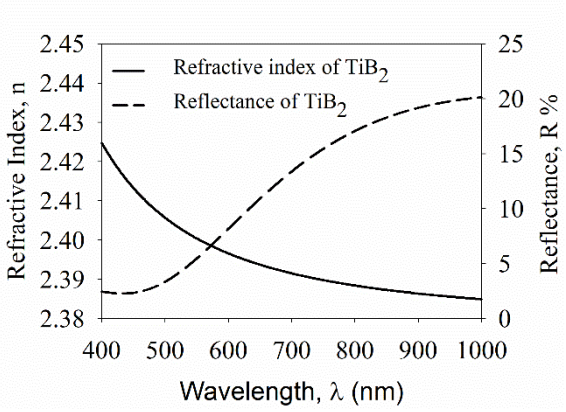
Şekil 2. 50 000 büyütmeli elektron mikroskobu görüntüleri

Cam üzerine TiB_2 kaplamaların geçirgenlik, soğurma, yansıma ve kırılma indisi grafikleri sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekil 3'deki geçirgenlik grafiğine göre 400 nm civarında yaklaşık %75 geçirgenlik ölçülmüştür. 500 nm üzerinde ise %50 ile %70 arasında geçirgenlikler belirlenmiştir.



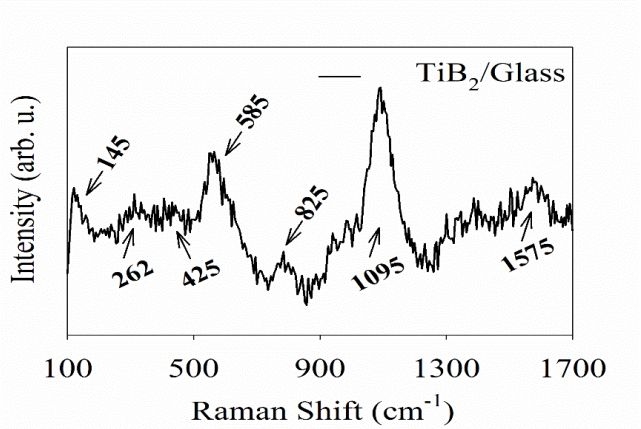
Şekil 3. Geçirgenlik ve soğurma grafikleri

Şekil 4'de ise yansıma ve kırılma indisi değerleri gösterilmiştir. Bu ölçümlerde görüleceği gibi 2.40 civarında bir kıırlma indisi değeri belirlenmiştir.



Şekil 4. Yansıma ve kırılma indisi grafikleri

Şekil 5.'de ise 532 nm'lik lazer kaynağı ile elde edilen Raman spektrum analizi gösterilmiştir. Raman analizi ince film kaplamalarının karakteri için hızlı ve ekonomik bir çözümdür. Elde edilen Raman pikleri grafik üzerinde de işaretlenmiştir.



Şekil 5. Cam üzerine kaplanmış TiB2 ince filmlerin Raman spektrumu

Elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında, oldukça düz homojen ve sıkı yapılı ince filmler cam altlık üzerine termiyonik vakum ark (TVA) yöntemi ile üretilebilmiştir.

SONUÇLAR:

Cam altlık üzerine TiB_2 kaplamalar termiyonik vakum ark yöntemi ile cam altlıklar üzerine üretiliş ve bir takım özellikleri incelenmiştir. Bu özellikler, mikroyapısal, optik ve yüzey özellikleri incelenmiştir. İncelenen özellikler literatür ile uyum içerisindedir. TiB_2 kaplamalar birçok uygulama için kullanılabilir. Sahip olduğu özellikler incelendiğinde medikal ve kesici takım uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise TVA ile üretilen kaplamların özellikleri literatür ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sonuç olarak kaplamalar polikristal yapıda ve oldukça homojendir. Elde edilen sonuçlar bu yöntem ile kaplama yapılması adına oldukça umut vadeden bir yöntemdir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Elmas, S., Pat, S., Mohammadigharehbagh, R., Musaoğlu, C., Özgür, M., Demirkol, U., Korkmaz, Ş. , Determination of physical properties of graphene doped ZnO (ZnO: Gr) nanocomposite thin films deposited by a thermionic vacuum arc technique. Physica B: Condensed Matter, 557, 27-33, 2019

[2] Özgür, M., Pat, S., Mohammadigharehbagh, R., Musaoğlu, C., Demirkol, U., Elmas, S., Korkmaz, Ş., Sn doped ZnO thin film deposition using thermionic vacuum arc technique. Journal of Alloys and Compounds, 774, 1017-1023, 2019

[3] Pat, S., Mohammadigharehbagh, R., Musaoğlu, C., Özen, S., Korkmaz, Ş., Investigation of the optical properties of the Cr doped CuxO thin film deposited by thermionic vacuum arc plasma. *Optik*, *180*, 350-354, 2019

[4] Özgür, M., Pat, S., Mohammadigharehbagh, R., Musaoğlu, C., Demirkol, U., Elmas, S., Korkmaz, Ş. , Al doped ZnO thin film deposition by thermionic vacuum arc. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 30(1), 624-630, 2019

[5] Musaoğlu, C., Pat, S., Mohammadigharehbagh, R., Özen, S., Korkmaz, Ş. The Thermionic Vacuum Arc Method for Rapid Deposition of Cu/CuO/Cu 2 O Thin Film. Journal of Electronic Materials, 1-6, 2019

[6] Musaoğlu, C., Pat, S., Özen, S., Mohammadigharehbagh, R., Korkmaz, Ş., Investigation of the microstructural, surface and optical properties of nano-layer MoxSy thin film deposited by thermionic vacuum arc. *Materials Research Express*, *6*(3), 036411, 2018

[7] Zhang, S., Sun, Y., Ke, B., Li, Y., Ji, W., Wang, W., Fu, Z. , Preparation and characterization of TiB2-(supra-nano-dual-phase) high-entropy alloy cermet by spark plasma sintering. *Metals*, *8*(1), 58, 2018

[8] Sahoo, S., Singh, S. K., Synthesis of TiB2 by extended arc thermal plasma. *Ceramics International*, *43*(17), 15561-15566, 2017

[9] Zhang, H., Geng, J., Li, X., Chen, Z., Wang, M., Ma, N., & Wang, H. The micro-arc oxidation (MAO) behaviors of in-situ TiB2/A201 composite. *Applied Surface Science*, *422*, 359-371, 2017.

FARKLI AKIM TÜRLERİ İLE AISI 304 PASLANMAZ ÇELİK MİLİN B_4C KAPLANMASI

Sevgi BUDAK[1], Serkan APAY[2]

[1]Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İmalat Müh. Böl. (budaksvg@gmail.com)

[2]Düzce Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Makine ve İmalat Müh. Böl. (serkanapay@duzce.edu.tr)

ÖZET

Bor mineralleri ve bileşenleri metalürji sanayinden otomotiv sektörüne, kompozit malzeme üretiminden nükleer sanayiye kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Bor ve bor mineralleri özellikle metalürji alanında malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek amaçlı kullanılmaktadır. Örnek olarak metalik malzemelerin yüzeylerinde kaplama malzemesi olarak kullanılması sıklıkla karşılaşılan durumlardandır. Yüzey kaplama malzemesi olarak bor yüzeye fırın içeresinde borlama ısıl işlemi ile kaplanabildiği gibi kaynaklı birleştirmelerde ilave malzeme olarak da kaplanabilmektedir. Kaynaklı yöntemlerde, TİG, MİG-MAG, Plazma transfer ark kaynak ve lazer kaynak yöntemleri örnek olarak verilebilir.

Bu çalışmada AISI 304 paslanmaz çelik mil malzeme üzerine B_4C (Bor Karbür) tozu 3 farklı akım değerlerinde kaplanmıştır. Sinerjik pulse MİG kaynak yöntemi ile 60 mm uzunluğunda, 8 mm çapında paslanmaz çelik millerine 2 mm derinliğinde ve 7 mm çapında boşluklar açılmıştır. Tepe noktalarına açılan bu boşluklara B_4C tozu eklenerek kaynaklı işlem gerçekleştirilmiştir. Açılan boşluklara B_4C tozunun uçmasını önlemek amacıyla saf alkolle macun kıvamına getirilip sürülmüştür. Toz ilave edildikten sonra mil üstlerine normal, tek ve çift pulse olmak üzere kaynak işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan kaynak işlemi sonucunda optik mikroskopla görüntüler çekilmiştir. Numunelere optik inceleme sonrasında mikro sertlik ölçümü işlemi uygulanmıştır. Kaplama ara yüzü incelemeleri neticesinde, kaynak dikişi ile paslanmaz mil malzemenin metalürjik olarak bağlandığı ve kaynak dikişinde dentrit, yapılar olduğu görülmüştür. Kaynak dikişi mikro sertlikleri incelendiğinde double pulse akım MİG kaynağı ile yapılan kaplamanın, normal akım ve pulse akım ile yapılanlara göre daha sert olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: AISI 304 Mil, Bor Karbür, MİG Kaynağı, Pulse-Double Pulse Akım.

ABSTRACT

Boron minerals and their constituents are used in many fields from metallurgical industry to automotive industry, from composite material production to nuclear industry. Boron and boron minerals are especially used in the field of metallurgy to improve the mechanical properties of materials. For example, the use of metallic materials as a coating material on the surfaces is often encountered. Boron surface as surface coating material can be coated with boron heat treatment inside the furnace as well as additional material in welded joints. In welding methods, TIG, MIG-MAG, plasma transfer arc welding and laser welding methods can be given as examples.

In this study, B_4C (Boron Carbide) powder is coated on three different flow values on AISI 304 stainless steel shaft material. With the synergic pulse MIG welding method, the holes of 60 mm

distance, 8 mm diameter stainless steel rod were drilled in 2 mm depth and 7 mm diameter. B_4C powder was added to these cavities opening to the peaks and the welded process was carried out. In order to prevent the B_4C dust from flying into the cavities opened, it was put into a paste with pure alcohol and applied. After the addition of powder, welding was performed on the shaft tops as normal, single and double pulse. Because of the welding process, optical microscope images were taken. Micro hardness measurement was applied to the samples after optical examination. As a result of the examination of the coating interface, it was seen that the welded seam and stainless shaft material were metallurgical bonded and the welded seam was dendritic structures. When welding micro stiffness was examined, it was determined that the coating with double pulse current MIG welding was harder than the ones with normal current and pulse current.

Keywords: AISI 304 Shaft, Boron Carbide, MIG Welding, Pulse-Double Pulse Current.

GİRİŞ

Günümüzde metal malzemelerin kaynaklı birleştirilmelerinde tercih edilen MİG kaynağı, ergitmeli kaynak yöntemlerinden biridir. Bu yöntem otomatikleştirilebilme kolaylığı, robotik kullanıma uygunluğu ve birçok malzemeye kaynak edilebilirliği açısından avantaj sağlar ve uygulayıcılar tarafından tercih edilir. Sürekli tel besleme, cürufsuz oluşu, kolay otomasyon ve her pozisyonda kaynak yapabilme gibi özelliği de diğer tercih sebeplerindendir. MİG kaynağı ergiyen ve sürekli beslenen tel elektrotla, malzeme arasında oluşan ark sonucu metal malzemelerin birleşmesini sağlar. Bu metot, elektrot ile kaynak banyosu arasında temassız bir metal transfer geçiş metodudur (Kahraman and Gülenç 2016). İşlem, her akım darbesinde elektrotun ucunda erimiş damlacık metalinin oluşmasıyla gerçekleşir. Ergiyik damla transferi her darbede bir damla malzemeye geçecek şekilde meydana gelmektedir. Bu damla geçişi sisteminde, tel besleme oranı ile akım şiddeti arasındaki ilişkiye bağlı olarak ark uzunluğu kaynak makinesi tarafından dengelenir.

Akım şiddetine ve kaynak hızına bağlı olarak kaynatılan malzemeye geçen ısı miktarı, ısı girdisi olarak adlandırılır. Isı girdisinin fazla olması malzemede çarpılma ve distorsiyon hatalarına sebep olmaktadır. Malzemeye ısı girdisini düşürerek, kaynak kabiliyetini olumsuz yönde etkileyen faz oluşumlarını ve erime hatalarını önleyerek, malzemelerin başarılı ve verimli bir şekilde kaynak edilmesine imkân sağlamaktadır (Muzafferoğlu 2008; Palani and Murugan 2006).

Bor elmastan sonra ametaller arasında elektropozitifliği ve sertliği en yüksek olan elementtir. Yüksek sıcaklıklarda elektrik iletkenliği ve aşınma direncinin fazla olması, çeliği sertleştirme gibi özellikleriyle tercih sebebi olmaktadır. Metalürji sanayide genellikle cürüf yapıcı ve metallerde alaşım elamanı olarak kullanılan bor elementi ve bu element bileşenlerinin sahip olduğu özellikler birçok çalışmaya da öncülük etmiştir. Bu çalışmada tercih edilen bor karbür tozu hedeflenen amaçları karşılamış ve istenilen sonuçların elde edilmesine imkân sağlamıştır (Ünlü and Yılmaz 2006).

Borkarbür (B_4C), yüksek sertliğin yanında düşük yoğunluğa sahip, refrakter seramik grubuna giren ve ileri teknolojik uygulamalarda kullanılan siyah parlak kristalli bir malzemedir. Diğer önemli özelliklerinin arasında yüksek sıcaklıklarda yüksek elastik modül, kimyasallara karşı çok yüksek dayanıklılık ve yüksek nötron tutma kabiliyetine sahip olmasıdır. Bir miktar toz elmasla karıştırılarak macun halinde parlatma işlerinde kullanılması da diğer bir tercih sebeblerindendir. Borkarbür ayrıca sert girişler, çıkışlar, mastarlar, mikrometreler, havanlar, taşlama elemanları, pres kalıbı yapımında kullanılır (Kalafatoğlu and Örs 2003).

Metal ve alaşımlarının yüksek sıcaklık, aşınma, korozyon gibi çalışma şartlarında istenilen özellikleri sağlayamadığı durumlarda kompozitler, seramikler, plastikler ve süper alaşımlar gibi yeni malzemeleri devreye sokmaktadır. Bu nedenle metal malzeme yüzeyine karbür, nitrür, oksit veya borür gibi farklı kaplama teknikleriyle (TİG, MİG-MAG, Plazma taransfer ark kaynak,lazer kaynak vb.) uygulanmaktadır. Bu çalışmada kullanılan bor karbür tozu ile yapılan kaplama işlemi diğer yüzey sertleştirme yöntemleriyle elde edilemeyen yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme katsayısı ve iyi mikroyapı görüntülerinin elde edilmesini sağlamıştır. Kaplama yöntemindeki esas; bileşimleri birbirine uygun yada benzer olan alaşım tozlarının, kaplanacak olan malzemenin yüzeyinde ergitilmesi olayıdır. Ergime, her iki malzemede de aynı anda gerçekleşir ve hızla katılaşarak modifikasyon yapılan kaplama malzemesi ile esas metal metalurjik olarak birbirlerine bağlanır. Hızla katılaşan ince taneli mikroyapılar sert karbür fazlarını içerirler ve oluşan yeni yapılar ile yüzeyin sertlik, aşınma direnci vb. özelliklerinde gelişmeler elde edilir (Delikanlı, Çalık, and Uzun 2003; Günen and Çarboğa 2013; Yeşildal and Günay 2007).

Sinerjik Pulse MİG kaynak yönteminin sağladığı avantajlar birçok elementin kaynak edilebilirliğini sağladığı gibi bu çalışmada kullanılan bor karbür tozunun paslanmaz çelik millerine etkili şekilde uygulanmasını da sağlamıştır. Bu çalışmada, bor karbür tozu ile paslanmaz çelik millerine yapılan kaynaklı kaplamaların, optik mikroskopla görüntüleri çekilmiştir ve numunelere optik inceleme sonrasında mikrosertlik ölçümü yapılmıştır.

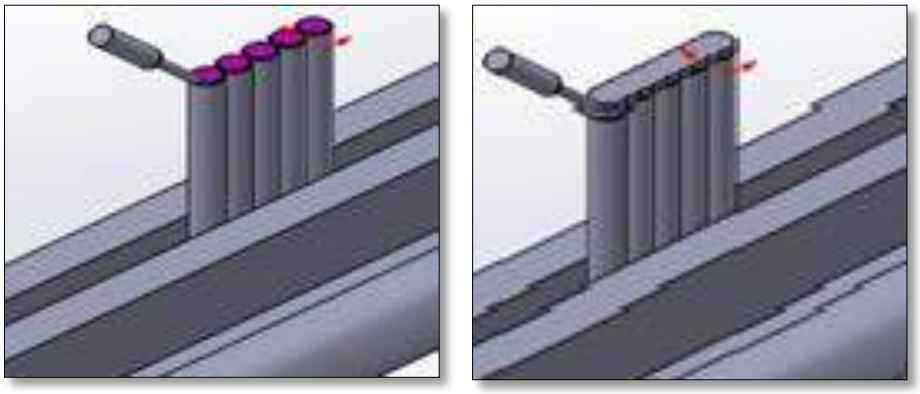
YÖNTEMLER

Yüzey kaplama işlemlerinde malzeme olarak, 60 mm uzunluk 8 mm çap ölçülerindeki AISI 304 paslanmaz çelik milleri kullanılmıştır. Kaplama tozu olarak Tablo 1'de kimyasal bileşimleri verilen B_4C element tozu kullanılmıştır. Sinerjik pulse kaynak makinesinde MİG kaynak yöntemi ile kaplama öncesinde, paslanmaz çelik malzemeleri yüzeyleri aseton ile temizlenerek kurutulmuştur. Deney numunelerinin tepe noktalarına 7 mm genişlik ve 2 mm derinliğinde boşluklar açılmıştır. Kaplama tozu boşluklara yerleştirilmeden önce, mig kaynak yönteminde tozun argon koruyucu gaz debisinden dolayı sıvanan yüzeyden uzaklaşmaması için toz saf alkolle macun haline getirilip daha sonra boşluklara sıvanmıştır. Kaynak uygulamasına hazırlanan numune tutucu aparat üzerinde sabitlenmiştir. Mig kaynağı ile numunelere normal, pulse ve double pulse olarak kaplama işlemi uygulanmıştır.

Kaplama akım parametreleri Tablo 2'de, Sinerjik Pulse MİG kaynak yöntemiyle yapılan kaplama işleminin şematik görüntüsü ise Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 1. AISI 304 paslanmaz çelik ve kaplama tozunun kimyasal bileşimleri (% Ağırlık)

	B	**C**	**Ni**	**Si**	**Mn**	**Cr**	**Fe**
AISI 304 paslanmaz mil	-	0,035	8,73	0,40	1,24	18,57	Kalan
B_4C tozu	39,48	60,52	-	-	-	-	-



Şekil 1. Kaynak kaplamanın şematik resmi.

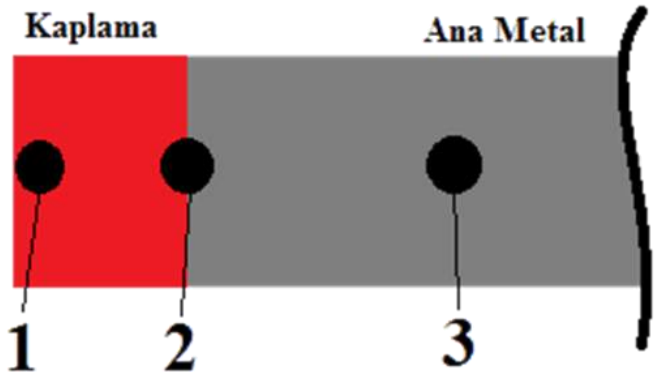
Tablo 2. Mig kaynak yöntemiyle kaplama işlemi kaynak parametreleri.

	Normal Akım	Pulse Akım	Double Pulse Akım
Akım (A)	150-180	110-130	85-105
Voltaj (V)	24-29	20-23	15-20

Kaplama üretim parametreleri Tablo 2'de verilmiştir. Sinerjik pulse mig kaynak yöntemiyle yüzey kaplama işlemleri normal akım 150-180 A'de, pulse akım 110-130 A'de ve Double pulse akım 85-105 A' de, voltaj değerleri ise normal işleminde 24-29 V'da, pulse işleminde 20-23V'da ve Double pulse işleminde 15-20V'da gerçekleştirilmiştir.

Kaynak yöntemi ile B_4C kaplanan numunelerden metalografik inceleme için uygun ölçülerde şerit testere ile kesilen numune kesit yüzeyleri görünecek şekilde bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numunelerin kesit yüzeylerine zımparalama ve parlatma işlemi yapılmıştır. Parlatma işlemi sonrası elektrolitik dağlama yöntemi ile oksalik asit ortamında 20 V'da 8 saniye dağlanarak mikroyapılar elde edilmiştir. Dağlanan numunelerden optik mikroskop ile görüntüler alınmıştır.

Bor karbür kaplama yapılan numunelerde mikroyapı inceleme işlemlerinden sonra sertlik ölçümleri işlemlerine geçilmiştir. Şekil 2'de verilen şematik görüntüye göre sertlik ölçümlerinde kaplamanın dış yüzeyi son nokta olarak kabul edilmiş ve ana malzeme merkezine doğru 1 mm aralıkta her nokta etrafından 5 adet ölçümün ortalamaları alınarak değerler elde edilmiştir. Sertlik ölçümleri 500 gr yük altında Vickers sertlik ölçüm yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

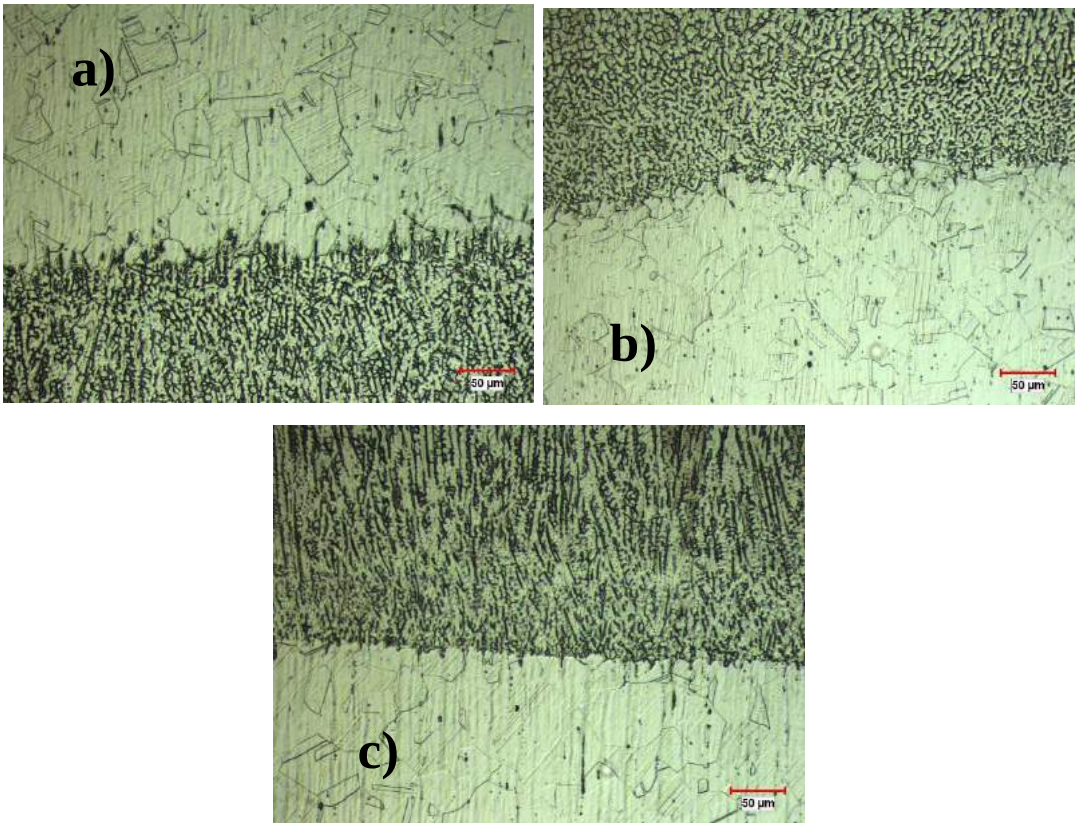


Şekil 2. Numune sertlik ölçüm bölgeleri.

BULGULAR VE TARTIŞMA

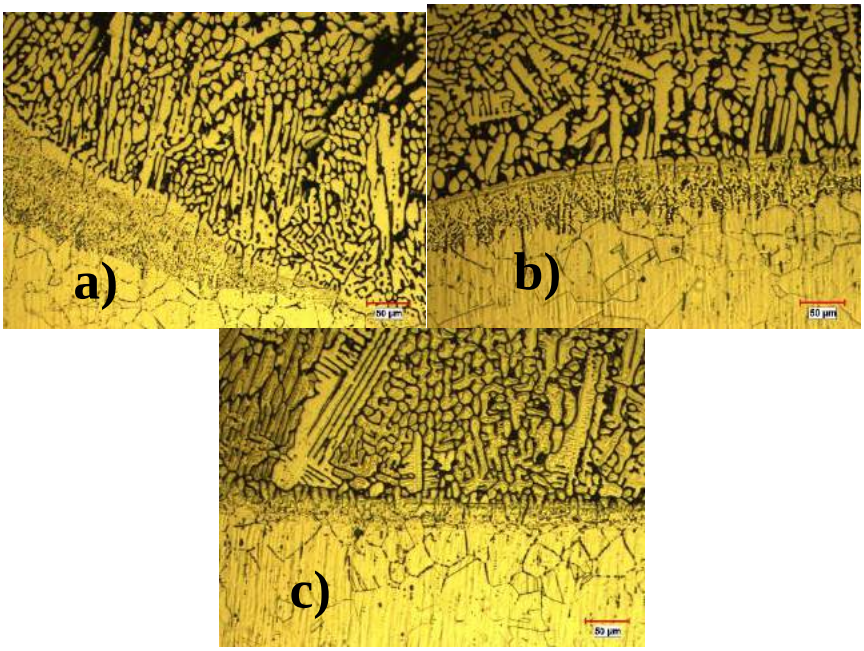
B_4C (bor karbür) tozu ile paslanmaz çelik (AISI 304) millerinin Sinerjik pulse mig kaynak yöntemi ile kaplandığı bu çalışmada, kaplama tabakası ile alt tabaka arayüzey bölgesinde tam birleşme gerçekleşmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde paslanmaz çelik östenitik mikro yapıda olup ve kaynak dikişinin dendritik kollardan oluştuğu görülmektedir.

Şekil 3'de bor karbür toz kullanmadan paslanmaz çelik (AISI 304) millerine normal, pulse ve Double pulse kaynak dikişlerine ait optik mikroskop görüntüleri incelenmiştir. Görüntüler genel olarak değerlendirildiğinde tüm birleştirmelerde kaynak metalleri kaynak ergime sınırına bitişik bölgelerin birbirlerine benzer görüntüler sergilediği belirlenmiştir. Mil-kaynak dikişi geçiş bölgesinde dendiritik yapıya rastlanmış ve paslanmaz çelik milinde östenit yapı gözlenmiştir. Görüntüye yaklaştıkça kaynak dikişinde oluşan dendiritik yapının iç yüzeye doğru ilerlediği ve paslanmaz çelik milinde oluşan östenit yapı daha net gözlemlenmiştir.



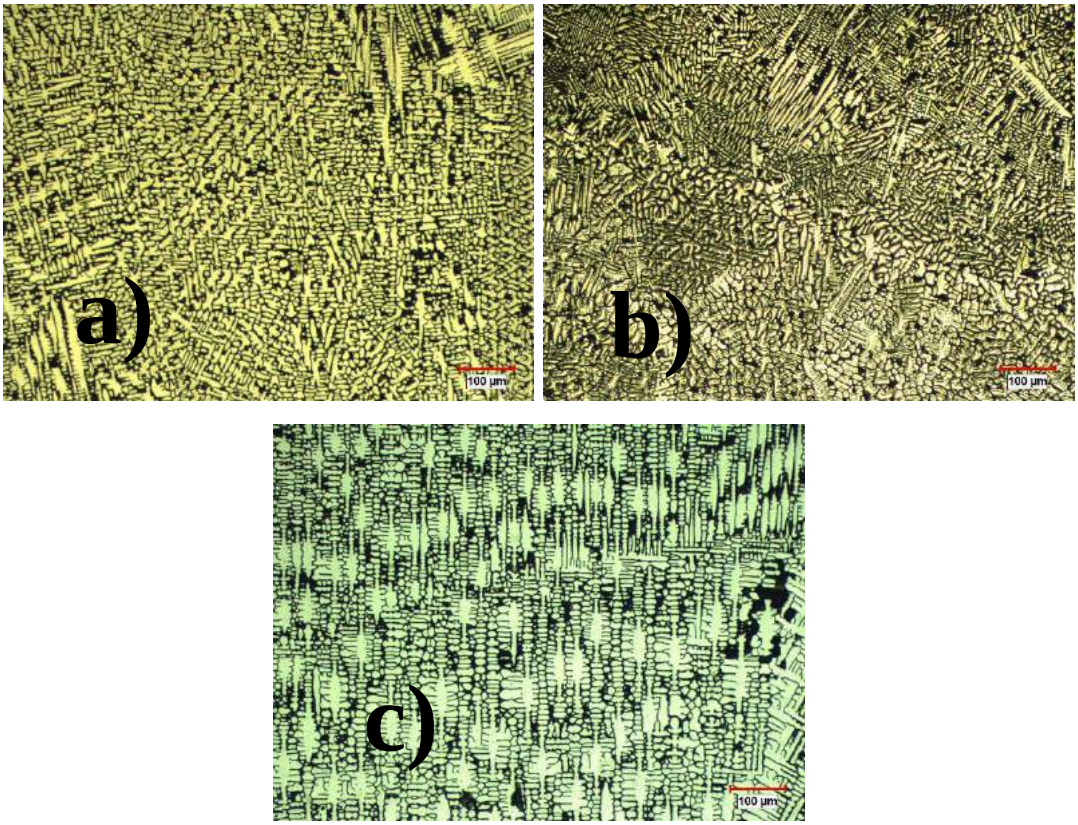
Şekil 3. B_4C eklenmeden yapılan kaplamalar. a) Normal Akım, b) Pulse Akım, c) Double Pulse Akım

Şekil 4'de B_4C (bor karbür) tozu ilave edilerek AISI 304 paslanmaz çelik millerine normal, pulse ve Double pulse kaynak dikişlerine ait sem görüntüleri incelenmiştir. Kaynak dikişi geçiş bölgesinden itibaren metalin üst merkezine doğru dentritik tane yapısı şeklinde yönlenmeler görülmektedir. Kaynak dikişlerinde tanelerin dentritik bir yapıda oluştukları gözlenmekle birlikte millerdeki ana malzeme mikro yapısı, östenitik yapı olarak görülmektedir.



Şekil 4. B_4C ilaveli yapılan kaplamalar. a) Normal Akım, b) Pulse Akım, c) Double Pulse Akım

Şekil 5'de kaplama yapılan kaynak bölgesinin mikro yapıları görülmektedir. Tüm mikro yapılarda kaynaklı yapının dentritik kollardan oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 5. B_4C kaplama mikroyapıları. a) Normal Akım, b) Pulse Akım, c) Double Pulse Akım

En az 5 ölçüm ortalamaları alınarak Tablo 3'deki değerler elde edilmiştir. Sertlik sonuçları tablosu incelendiğinde, en yüksek sertlik değerleri kaynak bölgesinden ölçülürken, onu sırasıyla ana malzemenin takip ettiği görülmüştür. Kaynak dikişi ısı girdisinin etkisi ile sıcaklık

yükselmiş ve kaynak sonrası ani soğuma şartlarında kısmi dönüşüm gerçekleşerek, ana malzemenin sertliğinden daha yüksek sertlik elde edilmiştir.

Tablo 3. Normal, Pulse ve Double Pulse sertlik değerleri.

	1 Nolu Bölge	2 Nolu Bölge	3 Nolu Bölge
Normal Akım	203,8 $HV_{0,5}$	178,4 $HV_{0,5}$	155,3 $HV_{0,5}$
Pulse Akım	274,4 $HV_{0,5}$	218,9 $HV_{0,5}$	155,3 $HV_{0,5}$
Double Pulse Akım	356,4 $HV_{0,5}$	312,1 $HV_{0,5}$	155,3 $HV_{0,5}$

Daha önce yapılmış olan literatür taramalarından, bor tozunun alüminyum, titanyum, paslanmaz çelik vb. malzemelere ilave edildiğinde metallere sertlik kazandırdığı gözlemlenmiştir. Kaynaklı parçaların sertlik değerleri incelendiğinde genel olarak düşük kaynak akımının, sertlik değerleri yükselttiği tespit edilirken bu çalışmada kullanılan MIG kaynağı normal, pulse ve Double pulse akımları uygulanması incelendiğinde kaplama bölgesinde ve ana malzeme geçiş bölgesine doğru en yüksek sertlik değerleri Double pulse kaynak yöntemi ile yapılan kaynakta elde edilmiştir.

SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler aşağıda sıralanmıştır.

• AISI 304 paslanmaz çelik millerinin üzerine normal, Pulse ve Double pulse akımları ile başarılı bir şekilde kaplama yapılmıştır.

• Mikro yapılar incelendiğinde normal yöntemlerde kaplama mikro yapısı dentritik kollarının, pulse ve Double pulse göre daha iri olduğu tespit edilmiştir.

• Double pulse yöntemiyle yapılan kaplamadan en yüksek sertlik değeri elde edilmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Delikanlı, Kamil, Adnan Çalık, and H. Ali Uzun. 2003. "Sade Karbonlu Bir Çeliğin Borlama Özelliklerinin İncelenmesi." *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi* 5(1): 99–110.

Günen, Ali, and Cemal Çarboğa. 2013. "Borlama İşleminde Kullanılan Bor Tozu Tane Boyutunun Kaplama Tabakası Üzerine Etkisi." *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi* 2(1): 12–19.

Kahraman, Nizamettin, and Behçet Gülenç. 2016. *Modern Kaynak Teknolojisi*. Epamat Baskı.

Kalafatoğlu, Ersan, and Nuran Örs. 2003. "Tübitak-Marmara Araştırma Merkezi'nde Bor Kimyasalları Araştırmaları." *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi* 5(1): 72–82.

Muzafferoğlu, Hizber Ferit. 2008. "Darbeli Akımla MIG/MAG Kaynağında Darbe Parametrelerinin Dikiş Geometrisine Etkisi." İstanbul Teknik Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Palani, P.K., and N. Murugan. 2006. "Selection of Parameters of Pulsed Current Gas Metal Arc Welding." *Journal of Materials Processing Technology* 172(1): 1–10. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013605007612 (April 5, 2019).

Ünlü, Bekir Sadık, and Selim Sarper Yılmaz. 2006. "Bor ve Borlamanin Kullanım Alanları."

Mühendis ve Makina 47(552): 48–54.

Yeşildal, Ruhi, and Yusuf Ziya Günay. 2007. “Plazma Sprey Yöntemi Ile Kaplama ve Sprey Karakteristiklerinin İncelenmesi.” *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi* 9(1): 59–76.

KUTU BORLAMA YÖNTEMİ İLE SEMENTASYON ÇELİĞİNİN KAPLAMASI

[1*]Tanju TEKER, [2] Murat SARI, [3]Eyyüp Murat KARAKURT

[1*, 2, 3]Adıyaman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 02040 Adıyaman, Türkiye.
tteker@adiyaman.edu.tr , muratsari0073@gmail.com , ekarakurt@adiyaman.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, sementasyon çeliği 950 °C' de 6, 8 ve 10 saat boyunca borlamaya tabii tutuldu. Artan proses sıcaklıklarının bor tabaka oluşumu üzerindeki etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Borlama işleminden sonra, mikroyapısal değişiklikler, optik mikroskop, X-Ray analizi ve mikro sertlikile analiz edildi. Sonuç olarak, tüm numunelerde testere dişi morfolojileri elde edildi. Ayrıca, bor tabakalarının mikrosertliğinin, altlık metale kıyasla oldukça yüksek olduğu bulunmuştur.
Anahtar Kelimeler: Sementasyon çeliği, Borlama, Bor tabakası, Mikrosertlik.

COATING OF CARBURIZING STEEL WITH PACK BORONIZING METHOD

[1*]Tanju TEKER, [2] Murat SARI, [3]Eyyüp Murat KARAKURT

[1*,2, 3]Adıyaman University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 02040 Adıyaman, Turkey.
tteker@adiyaman.edu.tr , muratsari0073@gmail.com , ekarakurt@adiyaman.edu.tr

ABSTRACT

In this study, carburizing steel was boronized at 950 °C for 6, 8 and 10 h. The effect of increasing process temperatures on the formation of boride layer was investigated experimentally. After boron treatment, microstructural changes were analyzed by optical microscope, X-Ray analysis and microhardness. Consequently, saw-tooth morphologies were obtained in all samples. Moreover, the microhardness of boron layers was found to be quite high compared to the base metal.
Keywords: Carburizing steel, Boron treatment, Boride layer, Microhardness.

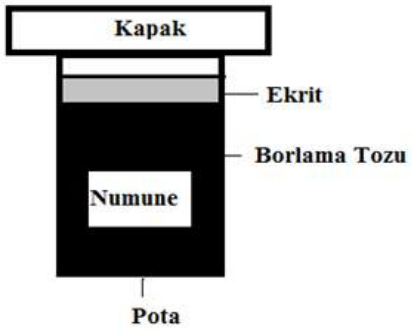
1. GİRİŞ

Borlama, temel olarak metal veya seramik olan altlık malzemelere bor atomu yayındırma işlemi olarak bilinir [1]. Bu sebeple termo-kimyasal bir difüzyon işlemidir. Bu yöntemin amacı servis sahasında kullanılan malzemeyi değiştirmeden yüzeyini dış etkilere karşı korumaktır [2]. Bu işlem sonucunda elde edilen yüzey tabakası istenilen amaca uygun özelliklere sahiptir [3]. Bu kapsamda malzemelerin aşınma davranışı, sürtünme dayanımları, korozyona karşı dirençleri, yüzey pürüzlülüğü, sertlik, yorulma dayanımları istenilen seviyeye ulaştırılmış olur [4, 5]. Ayrıca yüzey kaplama sonrası altlık malzeme ile kaplama arasında da kuvvetli, bir bağ vardır. Bu bağın kuvvetli olması, servis sahasında kullanılan malzemelerin kullanım sırasında kaplamanın yüzeyden ayrılmasını zorlaştırmaktadır [6]. Demir esaslı malzemelerin atomları, bor atomu ile tepkimeye girerek yüzeyde sağlam ve seramik karakterli bir yapıya sahip olan FeB ve Fe_2B fazlarını oluştururlar [7-10]. Aich ve diğ., yapmış oldukları çalışmada ticari saflıktaki titanyum levha üzerine borlama işlemini kutu borlama tekniğini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Deneysel aşamalarını, amorf bor, susuz sodyum karbonat ve aktive edilmiş karbondan oluşan toz karışımı kullanarak 800–1000 °C sıcaklık aralığında ve 1–24 saat

sürelerinde gerçekleştirmişlerdir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, 850 °C sıcaklığında ve 24 saat çalışma parametrelerine sahip olan numunede 218 μm olan TiB_2 ve TiB wiskers yapısına sahip kaplama kalınlığının elde edildiği sonucuna varmışlardır [11].
Bu çalışmada, sementasyon çeliği 950 °C' de 6, 8 ve 10 saat boyunca borlamaya tabii tutularak, artan proses sıcaklıklarının bor tabaka oluşumu üzerindeki etkisi deneysel olarak incelenmiştir.

2. YÖNTEMLER

Borlama işlemi için hazır hale getirilecek olan numuneler istenilen boyutlarda kesildikten sonra numunelerin yüzeyleri sırasıyla 80-1200 mesh'lik zımparalar ile zımparalanmıştır. Daha sonra borlama işlemi için istenilen yüzey kalitesini sağlamak amacıyla numuneler parlatma cihazından geçirilmiştir. Parlatma cihazında 1-3 μm boyutlarında elmas pasta kullanılmıştır. Parlatma işleminden hemen sonra numuneler iyi bir şekilde kurutularak borlama işlemi için hazır hale getirilmiştir (Şekil 1). Borlama işlemi dijital kontrollü Protherm marka fırın kullanılarak yapılmıştır. Borlama işlemi 950 °C' de 6-8 ve 10 saat olmak üzere üç farklı işlem süreleri kullanılarak yapıldı. Daha sonra borlanmış olan numuneler hassas kesici ile ortadan ikiye kesildi. Bu aşamada borlanmış malzemelerin kesit karakterizasyonu için hazır hale getirildi. Borlama işleminden sonra, mikroyapısal değişiklikler, optik mikroskop (LEICA DM750), X-Ray analizi (X-Ray diffractometer RadB-DMAX II, Cu Kα radyasyonu, λ=1,5418 Å dalga boyu ve mikrosertlik (QNESS Q10) ile analiz edildi.

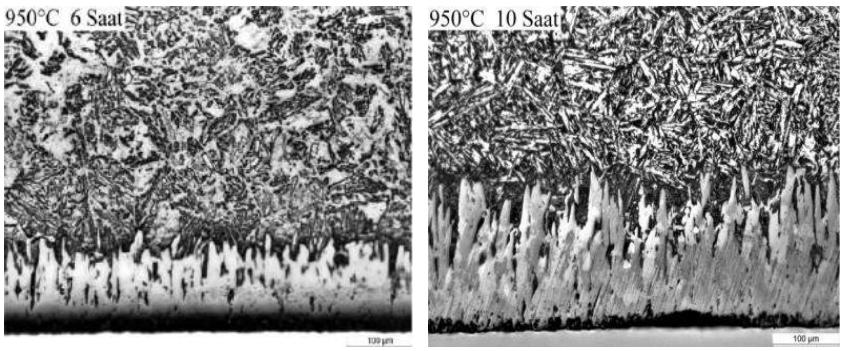


Şekil 1: *Numunenin potaya diziliş şekli.*

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Optik Mikroskop Analiz Sonuçları

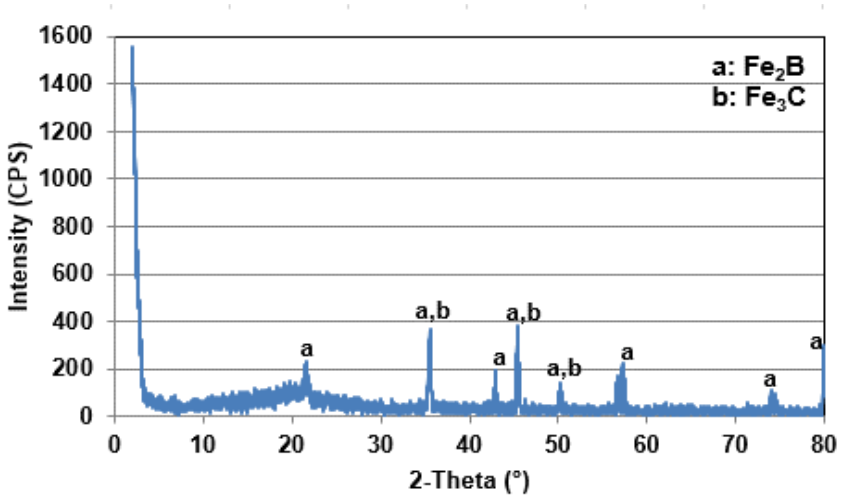
Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda borlanan tüm numunelerin kesit mikroyapıları Şekil 2' de görülmektedir. Mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde, 950 °C' de 6, 8 ve 10 saat süreyle borlanan tüm numunelerin yüzeylerinde borür tabakalarının oluştuğu gözlemlenmiştir. Optik mikroskopta yapılan incelemeler göstermiştir ki; numunelerde borür tabakası ile ana malzeme arasında, geçiş bölgesi olarak tarif edilen bu bölgeler artan işlem süresine bağlı olarak daha da belirgin hale gelmiştir. Borlama işleminde tipik olarak görülen testere dişi morfolojisi 950 °C' de 6, 8 ve 10 saat süreyle borlanan tüm numunelerin yüzeylerinde de görülmektedir. Bunun sebebi ise, literatür'de belirtildiği üzere tercihli yönlerde difüzyon hızının daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. En sıkı kristal düzlemlerine dik olan yönlerde atomik boşluğun göreceli yüksek olması bu sonucu doğurmaktadır. Ayrıca, artan sıcaklık miktarı borür tabakalarının kalınlıkları üzerinde olumlu bir etki yaratmıştır.



Şekil 2: 950 °C' de borlanan numunelerin borlama sonucu oluşan bor kaplamaların optik görüntüsü.

3.2. X-Ray Analiz Sonuçları

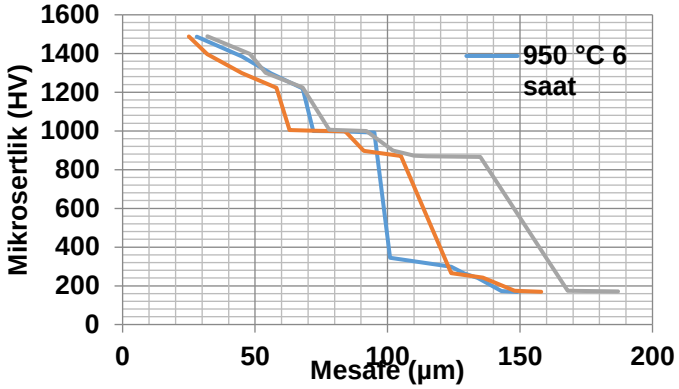
Sementasyon çeliğinin borlanması sonucunda mikroyapıda oluşan fazları belirlemek için X-Ray analizleri yapılmıştır. 950 °C sıcaklıklarda borlanan sementasyon çeliklerinin yüzeyinden alınan XRD analiz sonuçları Şekil 3'de verilmiştir. Yüzey X-Ray analizleri sonucunda borlanmış numunede 950 °C işlem sıcaklığında ve 8 saat borlama süresine sahip olan numunenin yüzeyinde yüksek bor konsantrasyonuna sahip olan Fe_2B fazı olarak tespit edilmiştir. Ayrıca demir ve karbon atomlarının altlık malzemede varlığından dolayı Fe_3C fazının pikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 3: 950 °C' de 8 saat borlanan numunenin X-Ray analiz sonuçları.

3.3. Mikrosertlik Analiz Sonuçları

950 °C işlem sıcaklığı ve 6-8-10 saat işlem sürelerine sahip olan numunelerin mesafe - mikrosertlik ilişkisini gösteren grafik Şekil 4'de çizilmiştir. Buna göre borlanan tüm numunelerin yüzeylerinin sertlikleri, altlık malzemeye nazaran çok daha yüksektir. Bunun nedeni ise, XRD faz analizi sonucunda Fe_2B fazlarına rastlanmış olmasıdır. Demir ile bor bileşik oluşturması sonucunda meydana gelen Fe_2B fazları seramik karakterde olup sert ve gevrek bir yapıya sahiptir. Borlama sonrası alınan sertlik değerlerinin karşılaştırılması sonucunda meydana gelen sertlik değerleri farkı aşikâr bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4: 950 °C' de borlanan numunelerin borlama sonucu oluşan bor kaplamalarının mikrosertlik mesafe grafiği.

4. SONUÇLAR

1. 950 °C işlem sıcaklığı ve 6-8-10 saat işlem sürelerine sahip olan tüm numunelerin yüzeylerinde borür tabakalarının oluştuğu gözlemlenmiştir.
2. Artan sıcaklık miktarı borür tabakalarının kalınlıkları üzerinde olumlu bir etki yaratmıştır.
3. Yüzey X-Ray analizleri sonucunda borlanmış numunede 950 °C işlem sıcaklığında ve 8 saat borlama süresine sahip olan numunenin yüzeyinde yüksek bor konsantrasyonuna sahip olan Fe_2B fazı olarak tespit edilmiştir.
4. Borlanan tüm numunelerin yüzeylerinin sertlikleri, altlık malzemeye nazaran çok daha yüksektir.

TEŞEKKÜR

Bu proje, Adıyaman Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Proje Fonu tarafından (MÜFYL/2018-002) no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Tarakci M., Gencer Y., Calik A., The pack-boronizing of pure vanadium under a controlled atmosphere, Appl. Surf. Sci. 256, 7612-7618, 2010.
[2] Budinski K.G., The wear of diffusion treated surfaces, Wear. 12, 757-762, 1993.
[3] Campos S.I., Ortiz D.M., Lópes P.N., Meneses A.A., Escobar G.R., Martinez T.J., Characterization of AISI 4140 borided steels, Appl. Surf. Sci. 256, 2372-2379, 2010.
[4] Sinha A. K., Boriding (boronizing), Mater. Int. Soc. 4, 437-447, 1991.
[5] Wang N., Fischer, T.E., Modification of tribological properties of aluminum oxide by pack boronization, Lubr. Eng. 49, 763-769, 1993.
[6] Rus J., Luis de L.C., Tsipas D.N., Boronising of 304 steel, J. Mater. Sci. Lett. 4, 558-560, 1985.
[7] Ozbek I., Bindal C., Mechanical properties of boronized AISI W4 steel, Surf. Coat. Technol. 154, 14-20, 2002.
[8] Yılmaz S.O., Teker T., Karataş S., Wear behavior of iron boride coating on AISI 4140, Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 52, 119-127, 2016.
[9] Usta M., Ozbek I., Bindal C., Üçışık A.H., Ingoled S., Liangd H., A comparative study of borided pure niobium, tungsten and chromium, Vacuum. 80, 1321-1325, 2006.
[10] Kuznetsov S.A., Kuznetsova S.V., Rebrov E.V., Mies M.J.M., de Croon M.H.J.M., Schouten J.C., Synthesis of molybdenum borides and molybdenum silicides in molten salts and their oxidation behavior in an air-water mixture, Surf. Coat. Technol. 195, 182-188, 2005.
[11] Aich S., Ravi C.K.S., TiB whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion synthesis microstructure, and mechanical properties, Metall. Mater. Trans. 33, 3489-3498, 2012.

KATI BORLAMA İŞLEMİNİN AISI 304L ÇELİĞİNİN AŞINMA ve KOROZYON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Şule Ocak Araz[1], Salih U. Bayca[1], Osman Bican[1], Abdulkadir Birden[2]

[1] Kırıkkale Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Kırıkkale, TÜRKİYE
[2]Kırıkkale Üniversitesi, Savunma Teknolojileri Bölümü / Kırıkkale, TÜRKİYE

suleocak@kku.edu.tr, salihbayca@gmail.com, bican@kku.edu.tr, akadirbirden@gmail.com

ÖZET

Bu çalışmada, 950 ºC de 2 ve 6 saat katı borlama ısıl işlemi uygulanan AISI 304L austenitik paslanmaz çeliğinin mekanik özellikleri incelenmiştir. İşlem sonrasında oluşan bor tabakası taramalı elektron mikroskop (SEM) ve X-ışınları difraktometresi (XRD) ile karakterize edilmiştir. Borlama işlemi sonuçlarına göre, borür tabakasının alaşım elementlerine bağlı olarak düz ve daha sıkı bir yapıda olduğu, bor difüzyon süresi arttıkça bor tabaka kalınlığının 20µm'den 37µm'e ve porozite bant genişliği ise 13,6µm'den 24,4µm'e olarak arttığı tespit edilmiştir. Borlanmış AISI 304L çeliğinin aşınma ve korozyon testleri incelenerek kütle kayıpları belirlenmiştir. Pin-on-disk aşınma testi, farklı yükler (10-30 N) altında ve farklı aşındırıcı boyutlarında (80-400 mesh Al_2O_3 zımpara) borlu ve borlanmamış malzemelerin aşınma miktarları ölçülmüştür. Borlanmış malzemenin korozyon direncinin (%10 H_2SO_4) borlama süresine bağlı olarak yaklaşık 4-11 kat arttırdığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak, makine parçaları, otomotiv endüstrisi ve pek çok mühendislik uygulamalarında kullanılan AISI 304L çeliğinin borlama işlemi ile gelişen yüzey özellikleri sayesinde bu alanlarda daha etkin olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Katı Borlama, 304L, Aşınma, Korozyon

ABSTRACT

In the present study, mechanical properties of solid boronizing heat treatment AISI 304L austenitic stainless steel was investigated at 950 ºC for 2 and 6 hours. After the treatment, the boron layer formed was characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). As a result of the boroding process, the boride layer has a flat and tighter structure depending on the alloying elements and as the thickness of boride layer increased layer from 20µm to 37 µm and the porosity band width from 13.6µm to 24.4 µm by increasing boron diffusion time. The mass losses were determined by examining the wear and corrosion tests of AISI 304L steel. Wear amounts of borided and non-borided materials were measured under different loads (10-30 N) and in different abrasive sizes (80-400 mesh Al2O3 grids) by Pin-on-disc wear test. The corrosion resistance of the boronized material (10% H2SO4) was found to increase by 4-11 times depending on the boring time. As a result, it is thought that AISI 304L steel, which is most commonly used in machine parts, automotive industry and many engineering applications, can be used more effectively in these areas of improving surface properties with the boronizing process.

Keywords: Solid Borinizing, 304L, Wear, Corrosion

GİRİŞ

Borlama yöntemi, bor atomlarının termal difüzyon ile malzeme yüzeyinde sert bir borür tabaka oluşturmasını sağlayan termo-kimyasal bir ısıl işlemdir. Bor atomlarının çaplarının küçük ve mobilitesinin yüksek olması sebebiyle kolayca yayılarak demir alaşımlarında FeB ve Fe_2B inter-metalik fazlar, oksitsiz ve seramik borürler oluştururlar. 700-1000 ^oC sıcaklık ve 2-10 saat aralığında gerçekleştirilen katı borlama işleminde oluşan borür tabaka kalınlığı sıcaklığa, difüzyon süresine ve alaşım/metal elementlerine bağlıdır. Malzeme yüzeyinde oluşan borür tabaka ile paslanmaz çelikler, düşük karbonlu çelikler, karbon çelikleri gibi alaşımların sertlik, yorulma, tribolojik ve korozyon direnci gibi mekanik özellikleri iyileştirilmektedir (Genel 2006, Günen 2014, Genel 2002, Usta 2006, Büyükyıldız 2017).

Bu çalışmada, savunma sanayi, biyomedikal uygulamalar, mühendislik, yapı malzemeleri, otomotiv, gıda ve kimya endüstrileri başta olmak üzere Baybora-1 (Bayca, 2018) toz borlama ajanı kullanılarak katı borlama ısıl işlemi ile 304L paslanmaz çeliğin aşınma ve korozyon dirençlerinin artırılması hedeflenmiştir.

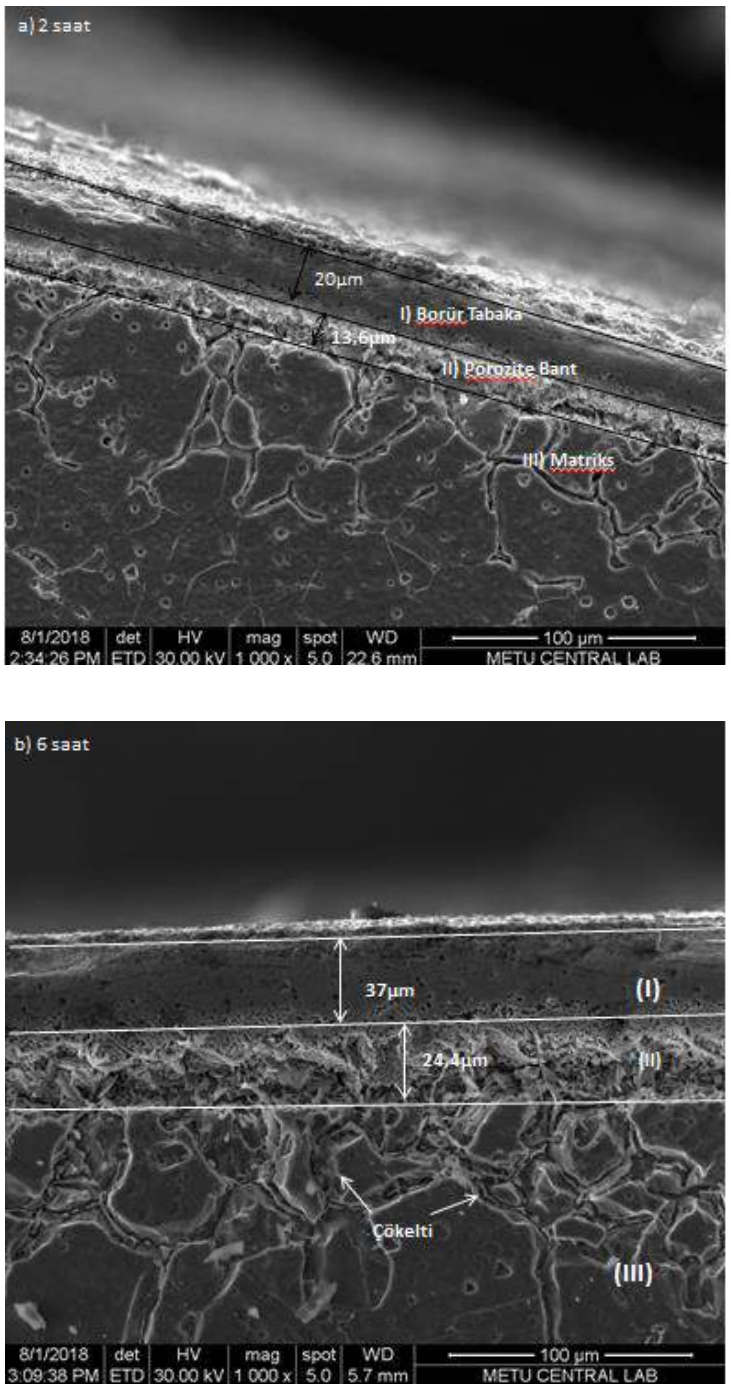
YÖNTEM

Geniş bir kullanım alanı olan AISI 304L austenitik paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi (% ağırlıkça) %0.02 C, %18.5 Cr, %7.7 Ni, %1.3 Mn ve Fe (denge)'dir. AISI 304L çeliğine, farklı bir toz katı borlama ajanı olan Baybora-1 kullanılmış olup 950 ^oC de 2 ve 6 saat katı borlama ısıl işlemi uygulanmıştır. Farklı difüzyon sürelerinde borlanan malzemenin yüzeyinde oluşan borür tabakanın yapısal özellikleri QUANTA 400F Field Emission SEM ve Measurement Scaler) ölçüm programı kullanılarak borür tabaka kalınlıkları tespit edilmiştir. Oluşan bor bileşikleri Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı, CuKα hedef kullanılarak $20^o \leq 2\Theta \leq 90^o$ tarama aralığında, 1 derece/dak. tarama hızında, şiddet-2Θ kırınım açısı eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen veriler ASTM standartlarına uygun olarak belirlenmiştir. Pin-on-disk aşınma testi ile farklı yükler (10-20-30 N) altında ve farklı aşındırıcı boyutlarında (80-220-400 mesh Al_2O_3 zımpara) borlu ve borlanmamış malzemelerin aşınma miktarları ölçülmüştür. Ayrıca, 56^oC'de %10 H_2SO_4 asit çözeltisinde 2 ve 5 saat korozyona maruz bırakılarak kütle kayıpları tespit edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

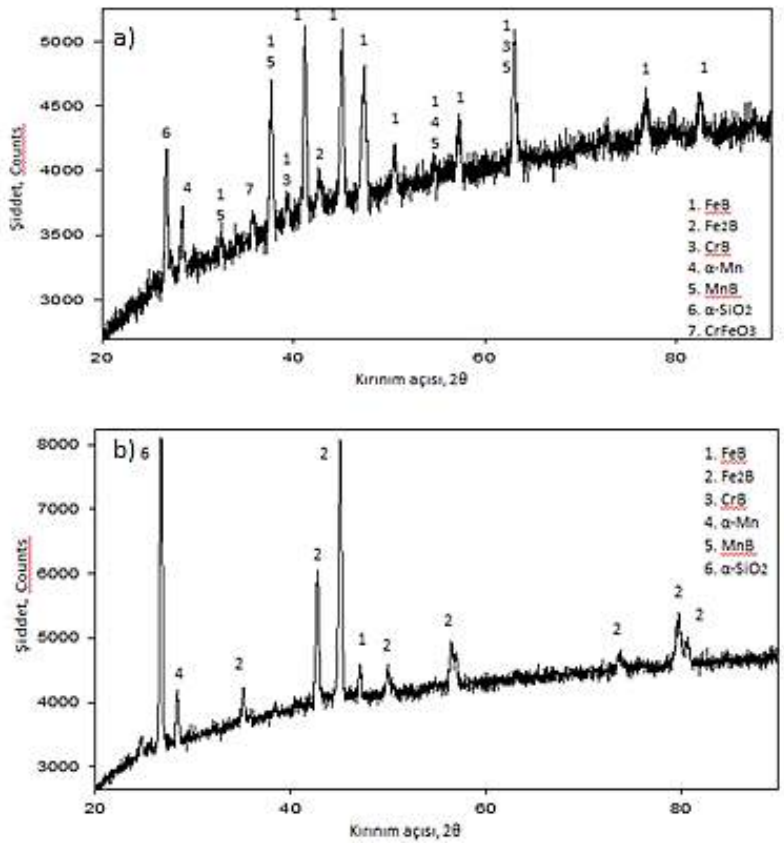
950 ^oC'de 2 ve 6 saat katı borlama işlemi yapılan 304L çeliğinin Şekil 1.'de verilmiş olan SEM resimleri ile üç farklı bölge: *I)* bor atomlarının Fe ve diğer alaşım elemnetleri ile reaksiyona girerek inter-metalik fazların oluşturduğu borlu tabaka (Borür Tabaka); *II)* borür tabakanın hemen altında bor atomlarının katı çözelti yapmış olduğu (Porozite Band); *III)* borlama işleminden etkilenmeyen matriks (Matris Bölge) tanımlanmıştır. Borür tabakasının, alaşım elementlerine bağlı olarak düz ve daha sıkı bir yapıda olduğu (Bindal 2007, Balusamy 2012) ve difüzyon süresi arttıkça bor tabaka kalınlığının 20µm'den 37µm ve porozite bant genişliği ise 13,6µm'den 24,4µm olarak arttığı belirlenmiştir.

Katı borlama işleminde AISI 304L çeliği için ilk kez kullanılan toz borlama ajanı (Baybora-1) ile literatür araştırması sonucunda, hemen hemen aynı koşullar altında oluşan borür tabaka kalınlığı, Balusamy ve ark. (2013), 304 paslanmaz çeliğinde 950 ^oC'de 1, 3 ve 5 saat %5 B_4C, %5KBF_4 ve %90 SiC borlama tozu ile 10-31 µm aralığında, Güneş ve Taktak (2012) 21NiCrMo2 çeliğini Ekabor-II ile 750 ve 800 ^oC sıcaklıklarda 5 saatlik katı borlama ile 6,7 - 24,4 µm, Taktak (2007), 950 ^oC'de 304 çeliğini 3, 5 ve 7 saat Ekobor-III tozu ile borlama yaparak 28-42 µm elde etmişlerdir. Borür tabaka kalınlıklarındaki farklılıklar, karbon oranının azalmasıyla tabaka kalınlığının artacağını ve kullanılan özel ve yerli bir üretim olan (Baybora-1) borlama tozunun etkisi olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 1. 950°C'de **a)** 2 **b)** 6 saat borlama yapılan AISI 304L çeliğinin SEM görüntüleri

950 °C sıcaklıkta 2 ve 6 saat borlama işlemi yapılan AISI 304L çeliğin X-ışını kırınım (XRD) desenleri Şekil 2' de gösterilmiştir. Borür tabakada FeB ve Fe_2B fazlarına ek olarak alaşım elementleri içeren CrB, MnB, α-Mn ve $CrFeO_3$ inter-metalik fazları da gözlenmiş ve bu fazların kristal yapı miktarları tespit edilmiştir. FeB ve Fe_2B fazlarının baskın olduğu ve bor difüzyon süresi arttıkça MnB ile Fe_2B faz miktarları artmış, FeB faz miktarı azalmıştır. Endüstriyel uygulamalarda, borür tabakasında Fe_2B faz oluşumu FeB fazından daha çok tercih edilmektedir. FeB fazı Fe_2B'e göre çok daha parlak ve yüksek sertliğe sahip olmasından dolayı darbe ve yorulma koşullarında kullanım alanlarını kısıtlamaktadır (Günen, 2015).



Şekil 2. 950ºC'de sırasıyla a) 2 ve b) 6 saat borlanmış AISI 304L paslanmaz çeliğinin XRD grafikleri

Borlama ısıl işlemi ile numune yüzeyi kaplanarak normal paslanmaz çeliklerin korozyon ve aşınma dirençleri artırılır (Özmen ve Çetincan, 1992). Farklı difüzyon süreleri uygulanan 304L paslanmaz çeliğin aşınma testinde kullanılan Al_2O_3 zımpara boyutu, uygulanan yük ve aşınma miktarları Tablo 1'de verilmiştir. Aşınma testi ile numunedeki aşınma miktarı, artan yük ve zımpara tane boyutu ile artarmıştır. Ayrıca, incelenen malzemenin aşınma dirençleri borlanmamış 304L çeliğine göre, 2 saat borlanan numunede 2,9-10 kat, 6 saat borlanan numunede 1,9-7,3 kat, artmıştır. 2 saat borlanan numunenin daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Bor difüzyon süresi arttıkça FeB faz miktarının azalması aşınma direncini azaltmıştır. Bu sonuç, XRD analizi ile uyum içerisindedir.

Tablo 2. 950 ºC'de 2 ve 6 saat borlanmış ve borlanmamış 304L çeliğinin 10-30N yüklerde, 80-400 mesh'lik zımparalar ile kütle aşınma miktarları (gr)

Zımpara Mesh İriliği		80			220			400		
Uygulanan Yük (N)		**10**	**20**	**30**	**10**	**20**	**30**	**10**	**20**	**30**
Aşınma Miktarı (gr)	304L (borlanmamış)	0,126	0,134	0,17	0,102	0,124	0,163	0,054	0,059	0,08
	2 saatlik borlu çelik	0,027	0,046	0,054	0,012	0,015	0,022	0,006	0,007	0,008
	6 saatlik borlu çelik	0,034	0,049	0,088	0,014	0,017	0,027	0,009	0,012	0,018

Tablo 2. %10 H_2SO_4 asit içerisinde 2 ve 5 saat tutulan borlanmış ve borlanmamış AISI 304L çeliği

Numune (304L)	İlk Ağırlık	Son Ağırlık (2 saat bekletme)	Son-İlk Ağırlık	Korozyona dayanım oranı (kat)
Borlanmamış	35,2202	35,0691	0,1511	1
2 saat borlanmış numune	35,2488	35,2061	0,0427	3,53
6 saat borlanmış numune	35,3004	35,2779	0,0225	6,71
Numune (304L)	İlk Ağırlık	Son Ağırlık (5 saat bekletme)	Son-İlk Ağırlık	Korozyona dayanım oranı (kat)
Borlanmamış	35,1881	34,5545	0,6336	1
2 saat borlanmış numune	35,2654	35,0971	0,1683	3,76
6 saat borlanmış numune	35,3074	35,2532	0,0542	11,69

%10 H_2SO_4 asit içerisinde 56-57 ºC'de 2 ve 5 saat tutulan borlu ve borlanmamış 304L çelik numunelerin analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Buna göre numunelerin ağırlık kayıpları hesaplanarak borlama işleminin korozyona direnç etkisi ortaya konulmuştur. Bor difüzyon

süresinin artması ile borür tabaka kalınlığı artmıştır. Buna bağlı olarak borlanmamış numuneye göre, 2 saat asit çözeltisinde bekletilen numune yaklaşık 3,5-7 kat, 5 saat asit çözeltisinde bekletilen numune yaklaşık 4-11,5 kat korozyon direnç artışı sağlandığı tespit edilmiştir. En iyi korozyon direnci 5 saat asit çözeltisinde bekletilen 6 saatlik borlanmış 304L çeliğidir. Bu test sonuçları ile asidik ortama karşı korozyon performansını iyileştirmek için borlama işlem süresi ile oluşan borür tabaka kalınlığının etkisi olduğu görülmüştür.

SONUÇLAR

AISI 304L çeliğine 950 ^{o}C'de 2 ve 6 saat katı borlama işlemi sonucunda;

1. Bor difüzyon süresi arttıkça bor tabaka kalınlığının 20µm'den 37µm ve porozite bant genişliği ise 13,6µm'den 24,4µm olarak arttığı belirlenmiştir.
2. 2 ve 6 saat borlanmış çeliklerde FeB ve Fe_2B bileşiklerinin kristal yapı miktarları baskın olduğu saptanmıştır. Bor difüzyon süresi arttıkça FeB kristal yapı miktarı azalmış, MnB ile Fe_2B miktarları artmıştır.
3. Borlama süresi artıkça borür tabaka kalınlığı ile korozyon direnci artmıştır.
4. 2 saat borlanan numunenin 6 saat borlanan çelikten aşınma direncinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bor difüzyon süresi arttıkça FeB faz miktarının azalması aşınma direncini azaltmıştır.
5. Basit ve ucuz bir yöntem olan katı borlama işleminde kullanılan Baybora-1 toz borlama ajanı ile maliyet daha da düşürülmüş olup, borlanmış AISI 304L çeliğinin mekanik özellikleri açısından makine aksamları, mühendislik ve otomotive endüstrisinde daha etkin olarak kullanımı önerilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (005/2018 BAP) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Bayca S.U., (2018), Powder boronizing agent for solid boriding method (Patent pending)
- Balusamy T., Narayanan T.S.N.S, Ravichandran K., Park II. S., Lee M.H., (2013), "Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on pack boronizing of AISI 304 stainless steel, Surface and Coatings Technology, 232, 60-67,
- Balusamy T.,. Sankara Narayanan T.S.N, Ravichandran K..,(2012), "Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on boronizing of EN8 steel", Surf. Coat. Technol. 213, 221-228.
- Bindal C., Ucısık A. H., (2007), "Characterization of boriding of 0.3% C, 0.02% P plain carbon steel", Vacuum 82,1, 90-94.
- Buyukyıldız M. Kurudirek M., Ekici M., İçelli O., Karabul Y., (2017), "Determination of radiation shielding parameters of 304L stainless steel specimens from welding area for photons of various gamma ray sources", Progress in Nuclear Energy, 100 245-254
- Genel K., Ozbek I, Kurt A., Bindal C.,(2002), "Boriding Response of AISI W1 Steel and Use of Artificial Neural Network for Prediction of Borided Layer Properties", Surface and Coating Technology, 160 38-43
- Genel K., (2006), "Boriding Kinetiks of H13 Steel", Vacuum, 80, 451-457

- Gunen A., Karakaş M. S., Kurt B., Çalık A., (2014),"Corrosion Behavior of Borided AISI 304 Austenitic Stainless Stell, Anti-Corrosion Methods and Materials", 61(2) 112-118
- Günen A., Kurt B., Somunkıran İ., Kanca E., Orhan N., (2015), The Physics of Metals and Metallography, 116/9 pp. 896-907
- Güneş I., Taktak S., (2012)," Surface characterization of pack and plasma paste boronized of 21NiCrMo2 steel", *Gazi University Journal of the Faculty of Engineering & Architecture* Volume: 27 Issue 1 (2012) ISSN: 1300-1884
- Özmen Y., Çetincan A., 1992. Borlamanın Çeliklerde Aşınma Dayanımına Etkisi. 5.Ulusal Makine Tasarım ve İmalat Kongresi, Ankara, 583-591 s.
- Taktak S., (2007), " Some Mechanical Properties of Borided AISI H13 and 304 Steels", Materials and Design, 28,1836-1843
- Usta M., Ozbek I., Bindal C., Ucisik A. H., Ingole S., Liang H.,(2006), "A Comparative Study of Borided Pure Niobium, Tungsten and Chromium", Vacuum, 80 1321-1325

CRTD-Bor of AISI 4340 Steel for improved mechanical properties

Güldem Kartal Şireli[*], Oğuz Kağan Coşkun[1], Servet İ. Timur[1]

[*]Istanbul Technical University (e-mail: kartalgu@itu.edu.tr)

[1]Istanbul Technical University (e-mail: coskunogu@itu.edu.tr, timur@itu.edu.tr)

ABSTRACT

AISI 4340 steel is a heat treatable and alloyed steel which contains Mo, Cr and Ni having high tensile strength and sufficient toughness when heat treated, allowing them to be used in power transmission elements. In elements such as those being used in power transmission, tribological properties become important. To improve the surface properties related to tribological properties, CRTD-Bor process was applied and the surface of AISI 4340 steel was boronized. The parameters leading to homogeneous Fe_2B phase were investigated, in addition to adhesion properties and hardness. At the end of this study, dual phase boride layer was obtained at 200 mA/cm^2, 950^oC. The more the electrolysis duration, the thicker the borided layer and higher the fraction of FeB phase which was not desired. To homogenize the dual phase into Fe_2B, phase homogenization treatment was applied and ~100 µm single Fe_2B phase was obtained with corresponding experimental conditions. Finally, the fatigue life of borided specimens was, unfortunately, decreased due to surface cracking related to boriding process.

INTRODUCTION

AISI 4340 steel is characterized by being heat treatable and alloyed steel which contains Mo, Cr, and Ni, hence its components exhibit high tensile strength and sufficient toughness in case of heat treatment [1,2]. Therefore, they have been preferred to use as power transmission elements such as gears, shafts, and timing chains [3]. Depending on their service conditions, they mostly undergo high friction and scuffing environments with/without excess fatigue loadings. In order to improve their surface related performance, boriding can be a good surface treatment candidate, considering the exceptional surface hardness of borided steels, i.e. 1700 ± 200 HV. Furthermore, borided surfaces have also improved resistance to corrosive working environments, oxidation, plus enhanced service life with downgraded friction coefficients which lead less lubrication requirements [4-9]. In principal, boriding is a diffusion based surface hardening method in which boron atoms are diffused into the work piece to form intermetallic borides with substrate atoms, namely MeB/Me_2B. Currently used conventional boriding methods, such as pack or paste boriding, have many drawbacks such as long process durations (eight or more hours needed) and toxic gas emissions along with considerable amounts of solid waste. Furthermore, a dual phase formation, in case of steel FeB + FeB_2, is a common issue in traditional boriding techniques which lead to the failure of work pieces working under nominal loadings. Considering the steel substrate, the reason for this lack of performance when having a dual phase in borided layer is that FeB is a high strength and a brittle phase and it has a different thermal expansion coefficient than Fe_2B phase and Fe matrix. Dual phase boride layers, due to this difference in thermal expansion coefficients of the constituent phases, have tensile stress in FeB layer and compressive stress in Fe_2B, generally leading to micro and/or macro cracks between the FeB-Fe_2B phase interface [10-13]. As stressed in our previous works [14-18], the best performance of borided layers can only be obtained when composing single FeB_2 phase, even though it has lower hardness than FeB phase. Moreover, the growth of single FeB_2 phase boride layers on alloy steels is always problematic with old-fashioned boriding routes. As an alternative to the traditional boriding techniques, Cathodic Reduction Thermal Diffusion Boriding [CRTD-Bor] process has developed by our research group to grow single phase Fe_2B boride layer even in alloyed steels plus that CRTD-Bor overcomes mentioned drawbacks of current pack boriding method by decreasing the process duration (~1 hour) with

eco-friendly formulated electrolyte [14-18]. In this study, CRTD-Bor Process is applied to AISI 4340 steel to grow industrially preferred single phase FeB_2 boride layer. Thereupon, optimization studies were conducted for the process parameters with the help of cross sectional investigations and thin-film XRD analyses. Moreover, mechanical properties of grown boride layers were inspected via Vickers hardness measurements, rotating bar bending fatigue test and the Daimler-Benz Rockwell-C adhesion examinations

METHODS

Firstly, 4 mm thick AISI 4340 steel rods with 25 mm diameters were polished with SiC emery papers up to 800-grit size in order to remove surface roughness and oxides before boriding and polished specimens were put into acetone in order to clean their surfaces in an ultrasonic bath for 15 minutes at room temperature. Afterwards, electrolysis experiments were conducted with polarizing steel work piece cathodically and graphite crucible anodically in a medium frequency induction furnace. The molten salt composition is 90% Borax and 10% Sodium carbonate. At the current density of 200 mA/cm^2, the boriding process was conducted for 5-15-30-60 minutes at 950^oC to investigate the change in boride layer thickness. Additional phase homogenization stages in which borided samples were left in the electrolyte without any polarization were applied to obtain homogeneous, crack-free boride layer having the composition of single Fe_2B. Borided specimens were prepared metalographically and etched in 5% Nital solution for cross sectional investigations. Thin-Film XRD technique was utilized for phase analysis and Vickers micro-hardness tests were conducted by applying 50 gf loads. The Daimler-Benz Rockwell-C adhesion test was used to determine the fracture behavior and adhesion characteristics of boride layers. Moreover, the fatigue life tests were conducted according to ISO 1143 (Metallic materials - rotating bar bending fatigue testing) in which at room temperature, +/- 698 MPa stress was applied to material in 50 Hz frequency where 65 N was the maximum load upon the material.

RESULTS AND DISCUSSION

After electrolysis stage of CRTD-Bor, it was observed that dual phase boride layer composing of FeB and FeB_2 phases was grown and their thicknesses increased with polarization time. The optical microscope images of the borided samples for 5-15-30-60 minutes are given in Figure 1. The electrolysis for those samples were conducted at constant electrolyte temperature 950^oC and current density 200 mA/cm^2. Additionally, the surface appearances of the samples are given in Figure 2. Obviously the appearance of borided sample became darker as the electrolysis duration increased, which was probably due to the formation of FeB layer. This naked-eye observations of the samples were correlated with the results of XRD phase analysis given in Figure 3. Fe_2B peaks disappeared with thicker FeB layer formation on the top of the samples when boriding time was increased. Moreover, the XRD results indicated that FeB phase grows in (002) direction preferentially.

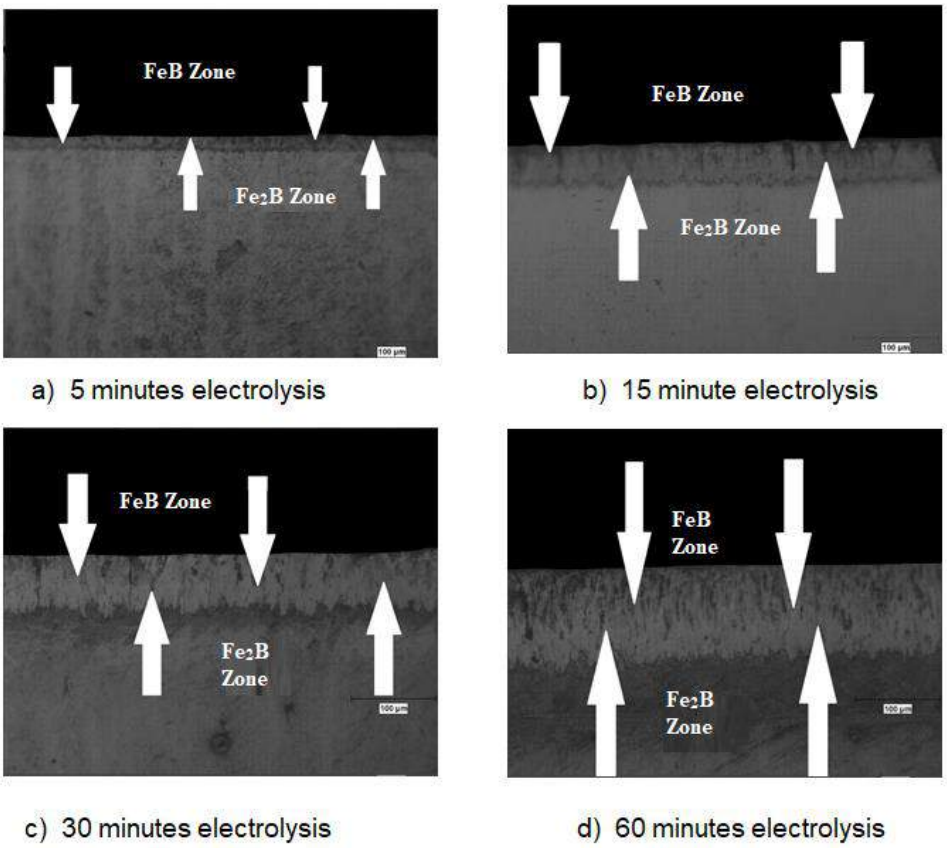


Figure 1. Cross sectional micrographs of borided samples at different electrolysis times

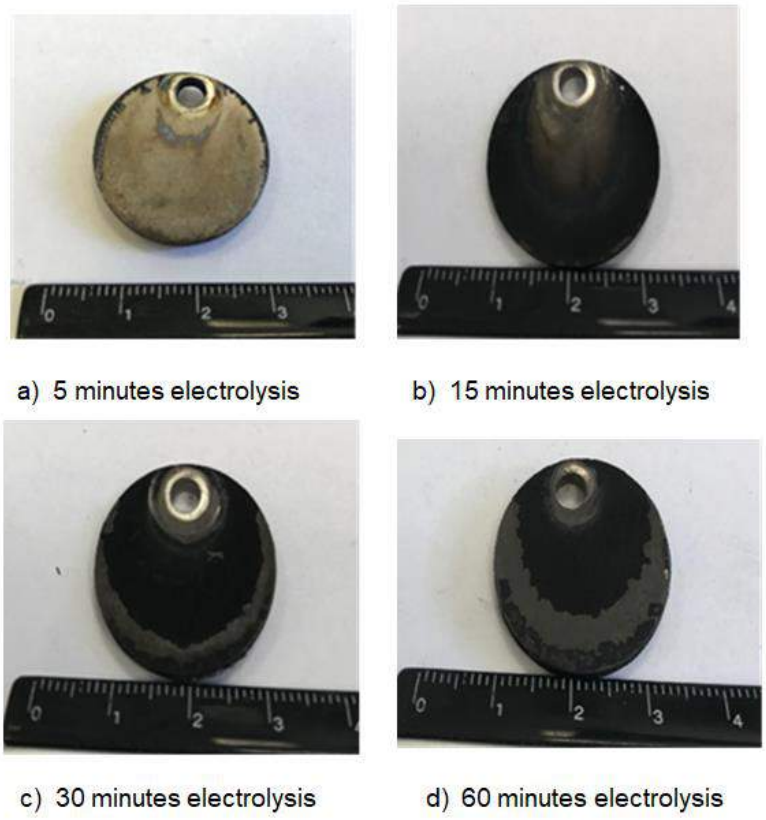


Figure 2. Appearances of borided samples after different electrolysis times

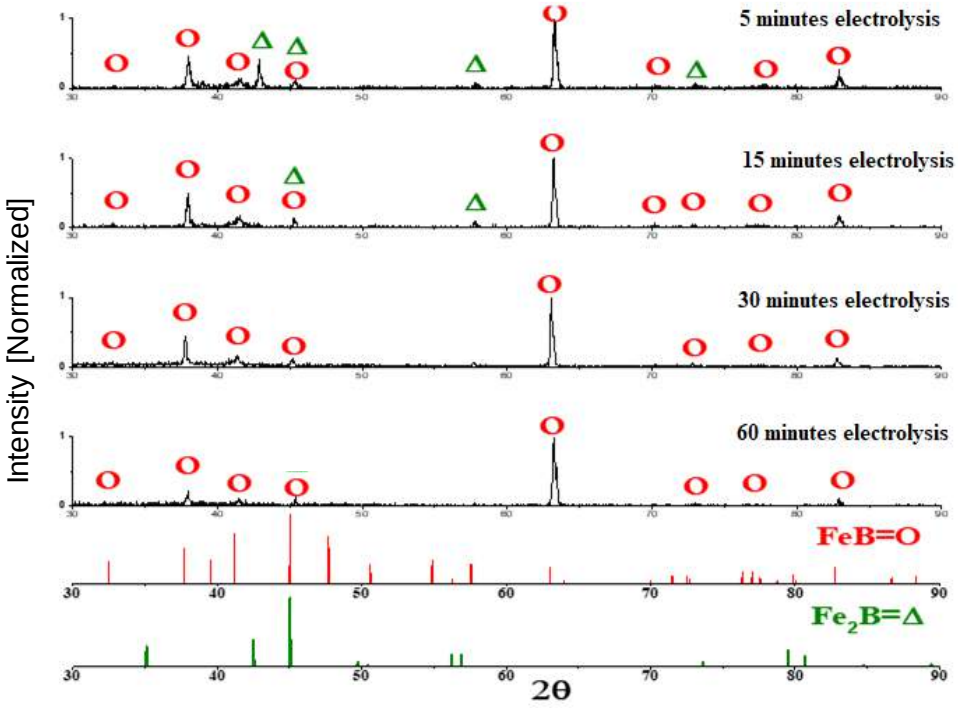


Figure 3. The XRD results of borided samples for different electrolysis times

Boride layer thickness variation as a function of electrolysis time is given in Figure 4. As seen from cross sectional investigations in Figure 1, the more electrolysis duration, the more enlarged total borided layers could be obtainable. While 15 µm thick borided layer was grown after 5 minutes, it was enlarged to 110 µm for 60 minutes.

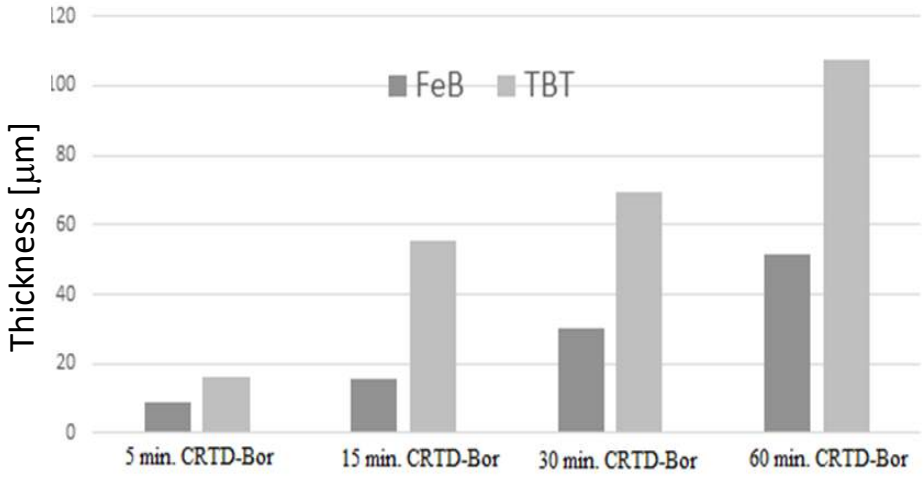
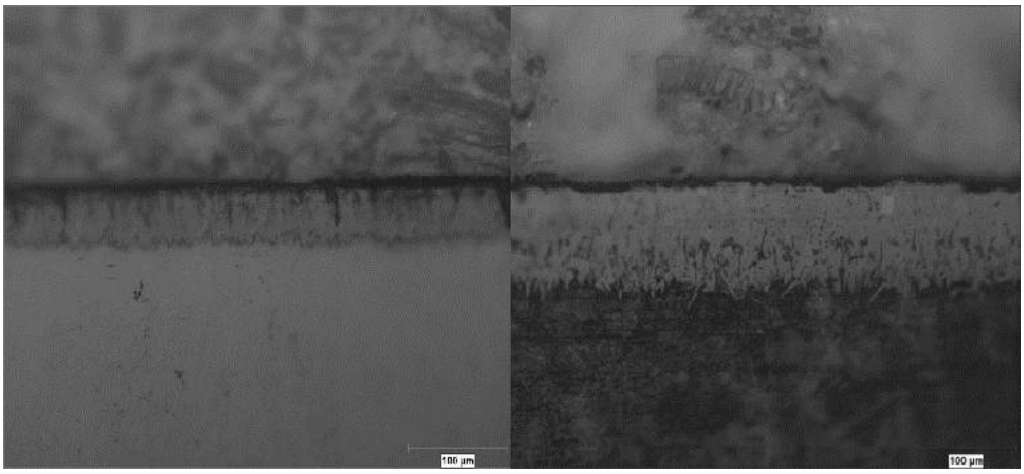


Figure 4. Boride layer thickness variations versus electrolysis times

As mentioned before, the fractional increase of FeB phase in total borided layer causes micro and/or macro cracks which lead to the failure of work piece in long run. That is why following the 15 minutes electrolysis at 200 mA/cm^2, the dual phase boride layer was homogenized into single Fe_2B phase via additional phase homogenization treatment, leaving the specimen in the molten salt non-polarized for 60 minutes. The optical microscope images comparing the effect of phase homogenization is given in Figure 5. This observation was confirmed via Thin-Film

X-Ray Diffraction given in Figure 6. Surface appearance of the phase homogenized specimen is also given in Figure 7.

Figure 5. Effect of 60 min of phase homogenization treatment on boride layer grown after 15



min of electrolysis

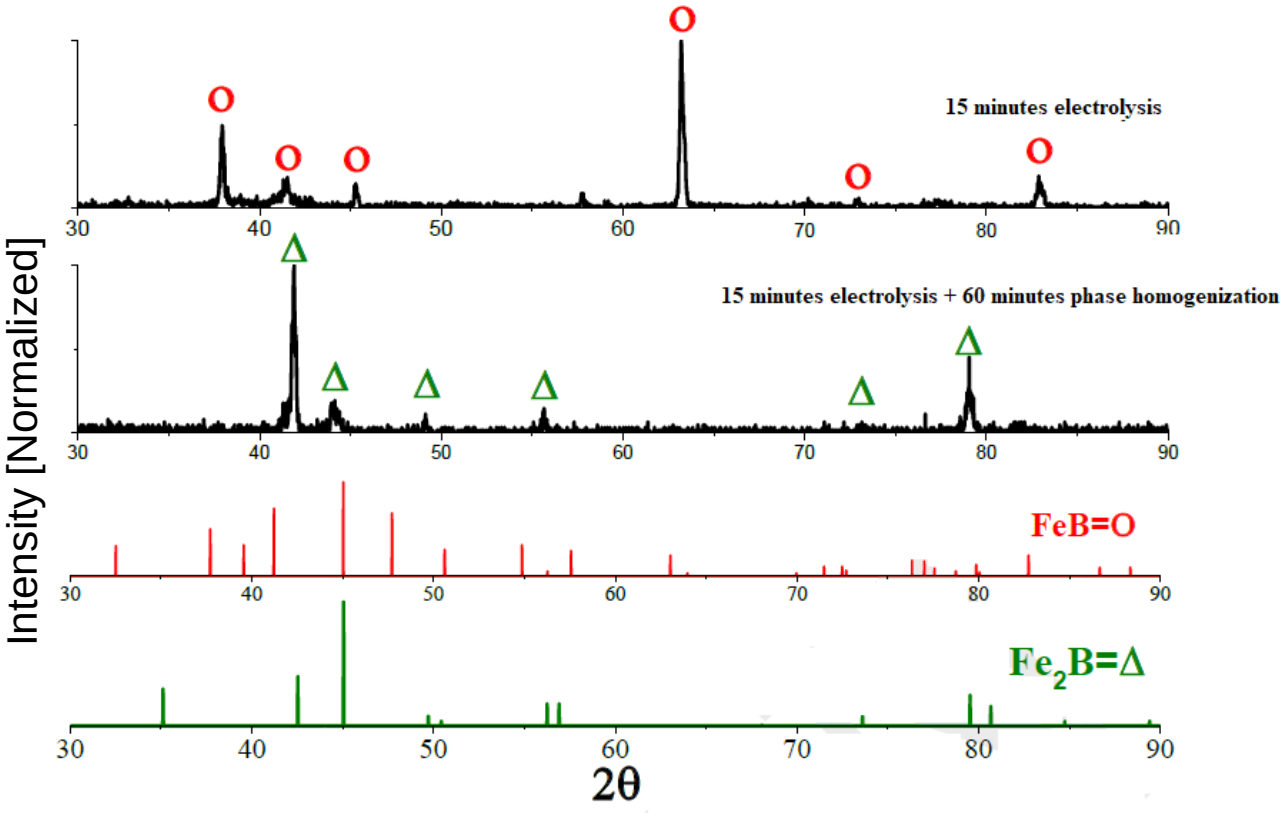


Figure 6. XRD pattern fo boride layers grown after 15 min of electrolysis and 15 min of electrolysis plus 60 min of phase homogenization



Figure 7. Surface appearance of sample borided 15 min of electrolysis plus 60 minutes phase homogenization

The Vickers micro hardness result of the 15 minutes electrolyzed and 60 minutes phase homogenized sample is given in Figure 8. At surface approximately 1600 HV was achieved so steel hardness was increased about four times which potentially cause tremendous improvement in wear resistance.

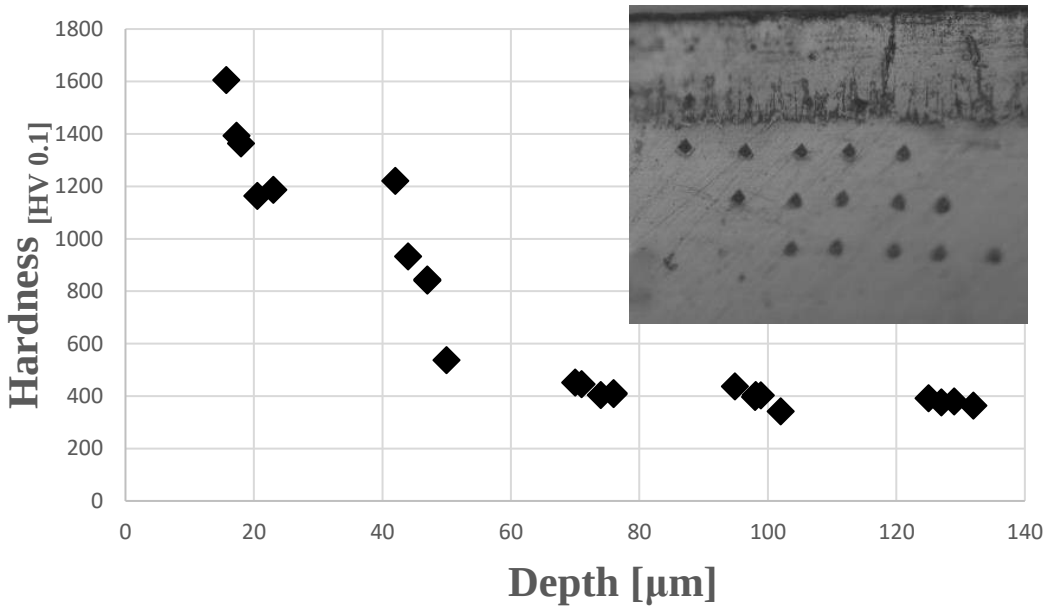


Figure 8. Hardness profile of borided steel for 15 min. electrolysis + 60 min. phase homogenization

In order to shorten the total 75 minutes of process duration consisting of 15 minutes electrolysis plus 60 minutes phase homogenization, the electrolysis duration was decreased to 10 min. The second optimization study revealed that 10 minutes electrolysis plus 45 minutes phase homogenization treatment was optimum. The optical microscope images comparing the 10 minutes electrolyzed samples and the sample having additional 45 minutes phase homogenization treatment is given in Figure 9. The XRD result of 10 minutes electrolyzed and 45 minutes phase homogenized sample is given in Figure 10.

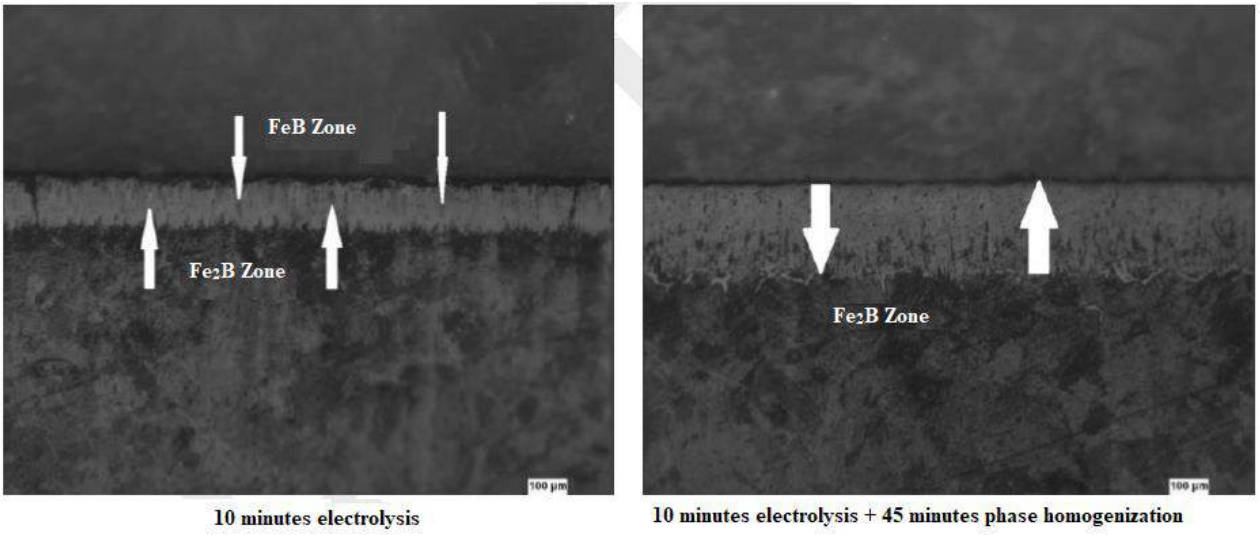


Figure 9. Cross sectional optical images of borided samples

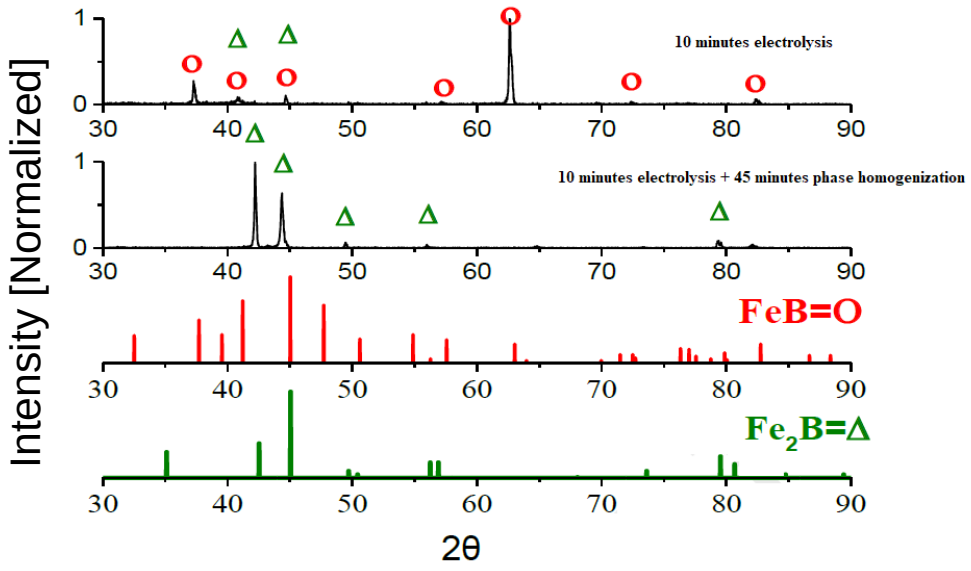


Figure 10. X-ray diffraction pattern of samples borided 10 min electrolysis and 10 min electrolysis plus 45 min phase homogenization

This secondly optimized boriding conditions produced the borided layer having the surface hardness of 1400 ± 100 HV with approximately 80 µm thick single Fe_2B layer.

In order to evaluate adhesion properties, Daimler-Benz Rockwell C adhesion tests were conducted on samples after CRTD-Bor process. The results are given in Figure 11. As the fraction of FeB phase in total boride layer increases, the results of adhesion test become worse. That is why less electrolysis times such as 5 and 15 minutes exhibited better adhesion compared to 30 and 60 minutes electrolyzed specimens. Moreover, while 10 minutes electrolyzed specimen displayed HF2 grade adhesion quality, it became HF1 after 45 minutes phase homogenization as it was also observed similarly in 15 minutes electrolyzed and 60 minutes phase homogenized specimen.

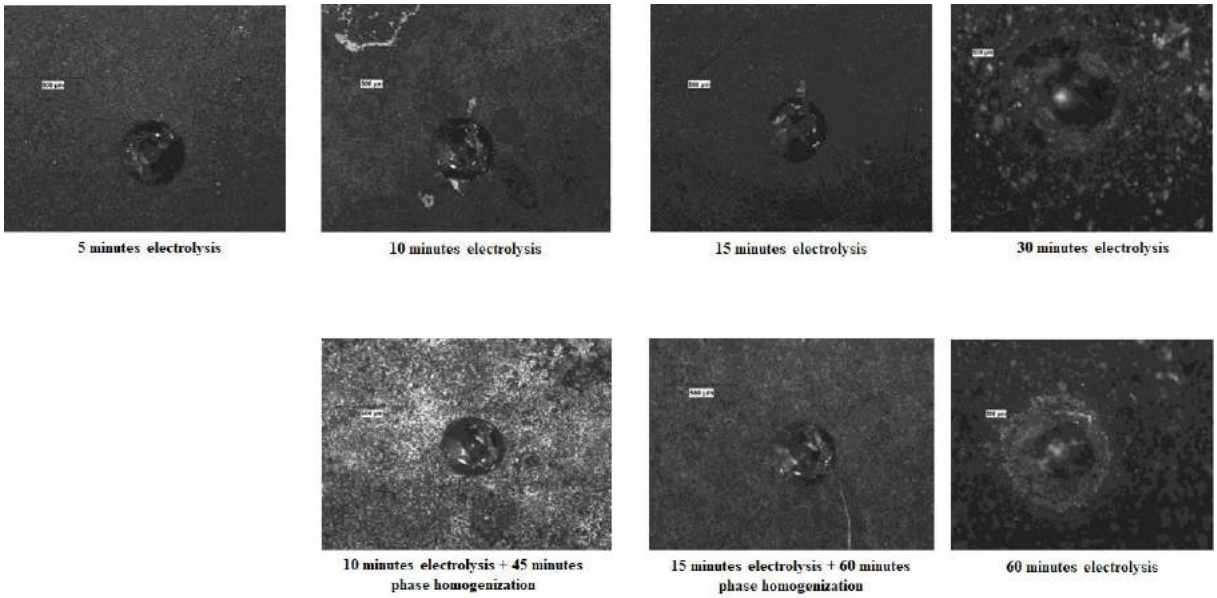


Figure 11. Adhesion test results

Finally, the heat treatment procedure for AISI 4340 steel was adapted to CRTD-Bor process. After electrolysis and phase homogenization, the temperature lowered from 950°C to ~820°C and then specimen was quenched in oil to room temperature. Afterwards, specimen was tempered twice for 2 hours at 246°C in order to obtain the core hardness value for AISI 4340 used as timing chain in automotive industry. The aim of adapting the heat treatment route to CRTD-Bor procedure was to investigate the effect of boriding on fatigue endurance of the material as it is used industrially. The fatigue tests have shown the undesirable influence of boriding to the fatigue life in that only heat treated AISI 4340 steel survived 72684 cycles in average; whereas, borided steel endured up to 32455 cycles. The probable reason of the decrease in the fatigue life is the micro crack formations on the surface of boride layer or inadequate heat treatment applications, especially at quenching stage which may lead cracks on the surface due to differences in thermal expansion coefficients.

CONCLUSIONS

To conclude, it was aimed to investigate the effect of boriding on mechanical properties of AISI 4340 steel commonly used in power transmission elements. The results of optimization studies are as follows:

- At constant current density (200 mA/cm^2) and temperature (950°C), dual phase borided layers with different thickness values depending on the electrolysis durations were obtained. The longer the electrolysis leaded to grow thicker layers containing higher FeB fractions. The thickness of total borided layers increased from 15 µm for 5 minutes of boriding to 110 µm for 60 minutes of boriding.
- At 950°C, approximately 100 µm thick single Fe_2B was grown having 1300 ± 150 HV hardness after 15 minutes electrolysis and additional 60 minutes phase homogenization treatment
- The specimens having thin FeB phase layer, formed after 5-15 minutes of electrolysis, displayed <HF3 adhesion quality, which were considered as acceptable. After 30 minutes, the quality becomes >HF3 and worsens. For the case of 15 minutes electrolysis and 60 minutes phase homogenization, HF1 adhesion quality was obtained.
- Another optimization study was conducted to decrease total process duration, 10 minutes electrolysis and 45 minutes phase homogenization were determined as the second optimum conditions which resulted in a single homogeneous Fe_2B layer with 80

μm having 1400 ± 100 HV hardness value on the surface. Moreover this layer exhibited perfect adhesion with HF1 quality.

- After 4 point bending fatigue test, only heat treated AISI 4340 steel survived 72684 cycles in average, whereas; borided steel endured up to 32455 cycles. The potential reasons of worse fatigue behaviors of borided sampled compared to untreated one is due to the inadequate heat treatment during quenching stage or micro-crack formations in boride layers.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by BOREN, the National Boron Research Institute of Turkey, with the project number of 2016-31-07-15-004.

REFERENCES

[1]. ASM Specialty Handbook – Carbon and Alloy Steels, edited by J.R. Davis, Davis & Associates, ASM International, Metals Park, OH, (1996).

[2]. Engineering Properties of Steels, Philip D. Harvey, editor, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1982).

[3]. AISI 4340 Steel | 36CrNiMo4 | 1.6511 | EN24 | 817M40 | SNCM439. (n.d.). Retrieved from https://www.astmsteel.com/product/4340-steel-aisi/

[4]. G. Kartal, S. Timur, V. Sista, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, "The growth of single Fe2B phase on low carbon steel via phase homogenization in electrochemical boriding (PHEB)", Surface and Coatings Technology, Vol. 206, No. 7, 12/2017, s. 2005-2011., Elsevier, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897211008590.

[5]. Matuschka, A.G., 1980, Boronizing, München, Wien: Hanser, ISBN 3-446-13176-0.

[6]. Sinha, A.K., 1990, Boriding (Boronizing), ASM Handbook, 10th Ed. OH, SA, 437-447.

[7]. Şen, U., 1997, Küresel grafitli dökme demirlerin borlanması ve özellikleri, Doktora tezi, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[8]. Yapar, U., 2003, Düşük ve orta karbonlu çeliklerin termokimyasal borlama ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[9]. Bozkurt, N., 1984, Bor yayınımıyla çeliklerde yüzey sertleştirme, Doktora Tezi, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[10]. Badushkin B.V., Polyakov, B.Z., 1973, Residual Stress in Steel After Boriding, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 15., pp. 577-580.

[11]. Rile, M., 1974, Reason fort he Formation of Cracks in Boride Coatings on Steel, Metal Science Heat Treatment, Vol. 16., pp. 836-839.

[12]. Taktak, S., Tasgetiren, S., 2006, Identification of Delamination Failure of Boride Layer on Common Cr-Based Steels, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 15, no.5, pp. 570-574.

[13]. Zhluktenko, E.I., Rakitskaya, R.G., Makritskii, E.S., Chel'tsov, V.Y., 1977, Effect of Diffusion Soaking on the Structure of Boride Coatings, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 19., no.1, pp. 8-12.

[14]. G. Kartal, S. Timur, C. Arslan, "Effect of Process Current Density and Temperature on Electrochemical Boriding of Steel in Molten Salts", Journal of Electronic Materials, Vol. 34, No. 12, 2017, s. 1538-1542, Springer, http://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11664-005-0162-x

[15]. Kartal, G. (2012). Katodik redüksiyon-termal difüzyon yöntemi ile metallerin borlanması (KRTD-Bor) ve süreçlerin optimizasyonu (Doctoral dissertation, Institute of Science and Technology).

[16]. Kartal, G., & Timur, S. (2013). Growth kinetics of titanium borides produced by CRTD-Bor method. Surface and Coatings Technology, 215, 440-446.

[17]. G. Kartal, O.L. Eryilmaz, G. Krumdick, A. Erdemir, S. Timur, "Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel, Applied Surface Science", Applied Surface Science, Vol. 257, No. 15, 05/2017, s. 6928-6934., Elsevier, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211003874

[18]. G. Kartal, O.L. Eryilmaz, G. Krumdick, A. Erdemir, S. Timur, "Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel, Applied Surface Science", Applied Surface Science, Vol. 257, No. 15, 05/2017, s. 6928-6934., Elsevier, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211003874

Tribolojik ve Mekanik Özellikleri Arttırılmış B_2O_3 Katkılı Sol-Jel Seramik Kaplamaların Geliştirilmesi

Oğuzhan Çimen[1], Hakan Alboğa[1], Buğra Çiçek [2,3]

[1] Gizem Seramik Frit ve Glazür Sanayi ve Ticaret A.Ş. / AR-GE Merkezi Hendek, Sakarya

E-posta: oguzhan.cimen@gizemfrit.com

[2] Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakultesi, Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliği Bölümü, Esenler, Istanbul

[3] Koç University Akkim Bor Tabanlı Malzemeler ve İleri Teknoloji Kimyasallar Uygulama ve Araştırma Merkezi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, Istanbul

ÖZET

Sol-Gel Seramik kaplamalar mekanik özellikleri, termal dirençleri ve yapışmazlık fonksiyonları ile pişirme gereçlerinde kullanımı günden güne artan kaplama malzemeleridir. Bu kaplamaların yapışmazlık ömürlerinin floropolimerik kaplamalara oranla daha kısa olması tek dezavantajı olarak görülmektedir.

Yapılan çalışmada bor içeren yeni bir organik/inorganik hibrit polimer matrisi oluşturulmuştur. Geliştirilen kaplamaların yapısal, termal, mekanik özellikleri ve yüzey davranışları incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlar ışığında geliştirilen yeni kaplama, mekanik özelliklerinin ve yapışmazlık sürdürülebilirliğinin gelişmesiyle pişirme gereçleri için daha tercih edilebilir hale gelecektir.

Anahtar Kelimeler: sol-jel, kaplama, yapışmaz, bor

ABSTRACT

The sol-gel ceramic coatings has been an increasingly preferred materials in cookware industry since it possesses the strength of silica with an excellent smoothness and good release. It is commonly known that the only disadvantage of this coating system is having less non-stick life in comparision with the fluoropolymeric coatings.

The present study represents a synthesis of a new hybrid organic and inorganic polymer matrix consisting of boron. Structural, thermal, mechanical properties and surface characteristics are analyzed of the developed coatings.

According to studies and results, boron containing ceramic coatings will be more preferable in industry with regard to mechanical properties and non-stick life of the novel developed coating product.

Key Words: sol-gel, coating, non-stick, cookware, boron,

GİRİŞ

Sol- Jel Seramik kaplama yöntemi, metal ve cam yüzeylere korozyon, oksidasyon ve mekanik aşınmalara karşı korunma amacıyla uygulanan bir kaplama teknolojisidir. Kullanım amacına göre farklı mühendislik özelliklerine sahip olan seramik kaplamalar; Otomotiv, savunma sanayii, mutfak ekipmanları, sağlık, enerji gibi birçok farklı kullanım alanına sahiptir. Mutfak gereçlerinde kullanılan seramik kaplamaların ana özelliği korozyon dayanımı ve yüksek temas açısına sahip bir yüzey oluşturarak pişirme sıcaklıklarında yapışmazlık özelliği gösterebilmeleridir. İnsan sağlığı açısından daha güvenilir olmasına rağmen, PTFE kaplamalar ile karşılaştırıldığında yapışmazlık sürdürülebilirliği sol-gel seramik kaplamalar için önemli hale gelmektedir.

Bu çalışmada farklı oranlarda B_2O_3 (bor oksit) katkısı ile oluşturulan kaplamaların termal özellikleri, mekanik özellikleri, yüzey davranışları ve yapışmazlık sürdürülebilirliği değerlendirilmiştir. Farklı oranlarda B_2O_3 (bor oksit) katkısı ile hazırlanan kaplamalarda yapışmazlık sürdürülebilirliği, hidrofobisite ve mekanik özelliklerinde görülen iyileşmeler raporlanmıştır.

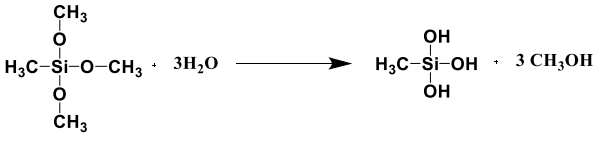
YÖNTEMLER

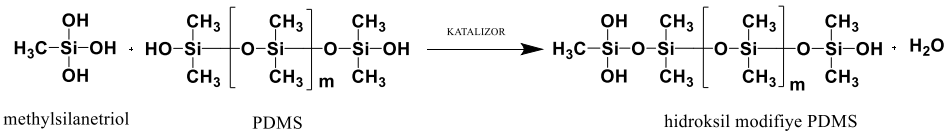
Bu yöntem bir sol yada jeli orta basamak olarak kullanıp alışılagelmiş hazırlama yöntemlerinden daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir ürününün hazırlanması esasına dayanır. Bu yöntem sayesinde istenilen kimyasal direnç, sertlik, gözeneklilik gibi özelliklere sahip ürünler inorganik oksit malzemelerin yüksek erime sıcaklıklarına ihtiyaç duyulmadan oda sıcaklığında oluşturulabilmektedirler.

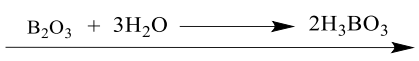
Geliştirilen ürüne ait ideal sentez şeması Tablo 1. de özetlenmiştir. Geliştirilen ürünlerin yapısal ve termal analizleri gerçekleştirilmiştir.

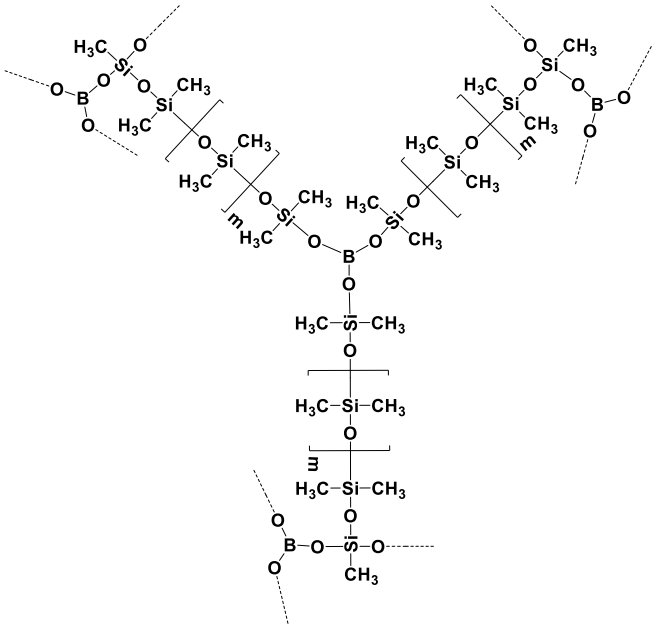
Hazırlanan malzemeler kumlanmış 10*10 cm, 3mm kalığında alüminyum plakaya 4 bar basınç ile 1,2 mm uca sahip spray tabancası ile uygulanmıştır. 280 ^oC de 10 dk.'da kürleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Uygulama yapılan plakaların termal, mekanik ve yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. B_2O_3 (bor oksit) katkısı ile oluşturulan ideal polimer matris sentez şeması.









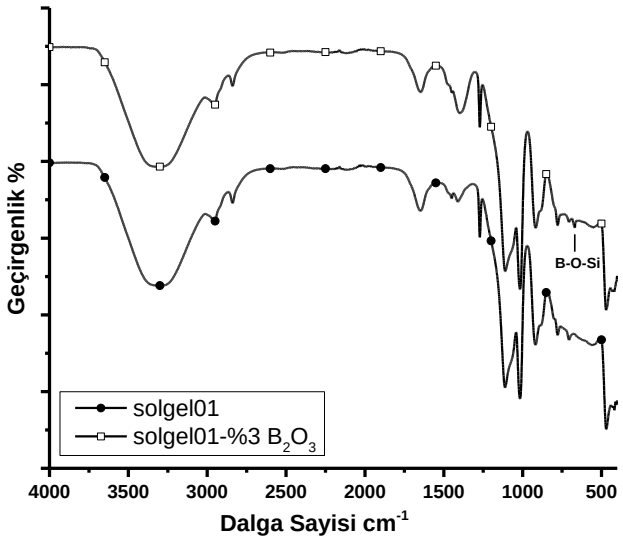
B_2O_3 katkili matriks

BULGULAR VE TARTIŞMA

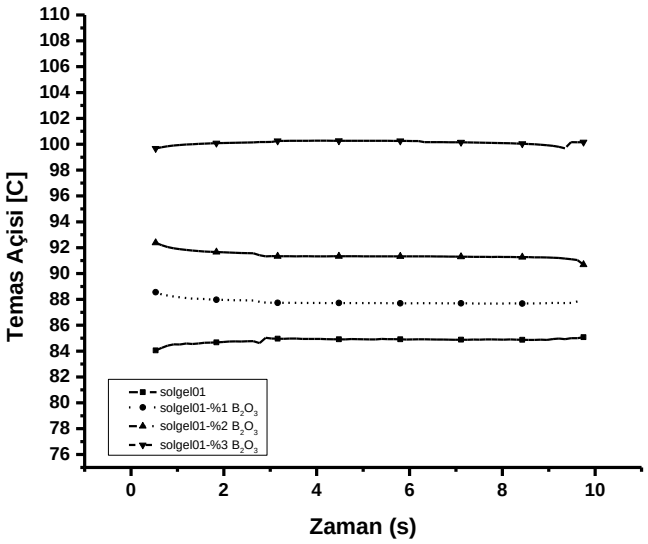
Geliştirilen yapıların yapısal analizi FTIR ile gerçekleştirilmiştir. B-O-Si bağının (675 cm^{-1}) tespiti ile katkılanan bor oksitin polimer yapıya girdiği görülmektedir. (Şekil 1.)

Kaplanan yüzeylerin temas açılarının bor oksit katkısının artmasıyla doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. %3 bor oksit katkısı ile temas açısı 100 dereceye ulaşmıştır.(Şekil 2.)

BS EN 12983-1:2000 A1:2004 standardına göre yapılan yapılan yumurta testi ile yapışmazlık sürdürülebilirliğinin 2.6 kat arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 1. Geliştirilen kaplamanın FTIR grafiği



Şekil 2. Temas açısı-zaman grafiği

SONUÇLAR

Sol jel seramik kaplamaların dezavantajı olarak görülen yapışmazlık sürdürülebilirliğinin artırılmasına yönelik yapılan çalışmada, bor oksit katkısı ile polimer matrisin güçlendiği, standart ürünlere göre termal özelliklerinden ödün vermeden, yapışmazlık sürdürülebilirliğinin arttığı gözlenmiştir.

Geliştirilen ürünlerin standart ürünlere göre aşınma dayanımlarında, yüzey davranışlarında pozitif yönde artış gözlemlenmiştir. Bor katkılı seramik kaplamaların pişirme gereçlerinde kullanımı günden güne artarak devam edecektir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Znaidi L.,Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review, Materials Science and Engineering B, 174, 18–30, 2010.

Brinker C.J., Scherer G.W., Sol- gel science- the physics and chemistry of sol- gel processing, Academic, New York, 1989.

Metroke T.L., Parkhill R.L., Knobbe E.T., Passivation of metal alloys using sol–gelderived materials — a review, Progress in Organic Coatings, 41, 233–238, 2001.

Maruszewskı K., Strek W., Jasıorskı M., Technology and Applications of Sol-Gel Materıals, Radiation Effects & Defects in Solids, 158, 439–450, 2003.

Gian D.S., Nicola D., Christel G., Florence B., Organically Modified SiO_2-B_2O_3 Gels Displaying a High Content of Borosiloxane (=B-S-Si=) Bonds, Chem. Mater, 11, 910-919, 1999.

Wear Behavior of Electroless Ni-B-Al_2O_3 Nanocomposite Coatings

SEYMA URDEM[1], ERHAN DURU[1], HASAN ALGUL[1], MEHMET UYSAL[1], HATEM AKBULUT[1]

[1]Sakarya University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Sakarya, Turkey
(e-mail: seymaurdem@sakarya.edu.tr)

ABSTRACT

This study aims to work electroless Ni-B-Al_2O_3 nanocomposite coatings by investigating the thickness, composition and wear resistance. Nickel chloride was used as the source of nickel. Sodium borohydride was added as the reducing agent in the electroless Ni–B and NiB-Al_2O_3 coatings. The influence of concentration of Al_2O_3 in Ni–B coating bath in wear resistance was studied. The coated surfaces were characterized under a scanning electron microscope (SEM). The electroless coatings were evaluated by using X-ray diffraction (XRD) to detect the structural changes before and after heat treatment. The role of Al_2O_3 nanoparticles on wear behaviour were also studied.

INTRODUCTION

At present time, materials having excellent properties are needed to meet the demands of developing technology. Some certain features of the materials must be combined to achieve these excellent properties. However, it is also important to be economical when the properties of the ideal material is obtained at the same time. It can be obtained by changing only the surface properties instead of trying to improve the properties of the whole material.

There are several types of coating methods in literature. One of the plating technique is hard chrome plating which has been utilized in industrial applications. Hard chrome plating provides wear resistance and high hardness. Chrome plating has been used in several areas such as aerospace, heavy equipment, automotive due to its powerful performance and low cost in industry widely. However, chromium plating has several disadvantages rather than offering certain benefits. The main problem is caused from the nature of the plating solutions because of including hexavalent chromium (Cr^{6+}) which is a toxic form of chromium. Because it is extremely toxic and carcinogen, Cr plating requires some special precautions. These precautions are placing an ever-increasing cost on the use of Cr plating [1-3]. Therefore, it is needed to reveal a new coating technique. Electroless NiB-Al_2O_3 nanocomposite coating is one of the alternative deposition technique. However there are few studies about electroless NiB-Al_2O_3 coatings. Thus, this study is important to detect wear resistance of NiB-Al_2O_3 nanocomposite coatings.

METHODS

The substrate used for this study was mild steel sheets with the dimensions (25 mm x 30 mm x 5 mm). Before the electroless plating, all the samples were prepared to ensure reproducible surface condition degreasing with acetone and etching in HNO_3 for 30 seconds. The optimal working temperature was 90 ^oC with a pH higher than 13, under constant mechanical agitation by controlling heating. Nickel chloride was used as the source of nickel and sodium borohydride was utilized as the reducing agent to prepare the electroless coating bath. Moreover, the electroless coating bath contained ethylenediamine as a complexing agent. The bath was stabilized with lead tungstate. The immersion of the substrates in NiB-Al_2O_3 plating bath was

1 hour. The concentrations of Al_2O_3 used in this study are 0 g/L, 2,5 g/L, 5 g/L, 10 g/L and 20 g/L (from A_0 to A_4, respectively).

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the XRD results of pure Ni-B and NiB-Al_2O_3 nanocomposite coatings. XRD patterns of the electroless Ni–B and NiB-Al_2O_3 coating exhibit a single broad peak indicative of the amorphous structure nature of the electroless coating before heat treatment as shown in Figure 1. In electroless coating, the extent of segregation of metalloid alloy in the deposition detect its crystallinity. Crystalline nickel and nickel boride phases were observed after heat-treatment instead of the formation of the amorphous phase. XRD patterns of electroless Ni–B and NiB-Al_2O_3 coatings were heated at 400 ^oC for 2 hours. The results confirm the formation of crystalline nickel and Ni_3B and Ni_2B phases. After the heat treatment the hardnesses of the electroless coatings were increased as shown in Figure 2. Moreover, the increase in the concentration of Al_2O_3 increases the hardness of the coating. High hardness value is 1260 HV at the concentration of 10 g/L Al_2O_3**.** Further increase of Al_2O_3 concentration cause the decrease in the hardness due to agglomeration of nanoparticles.

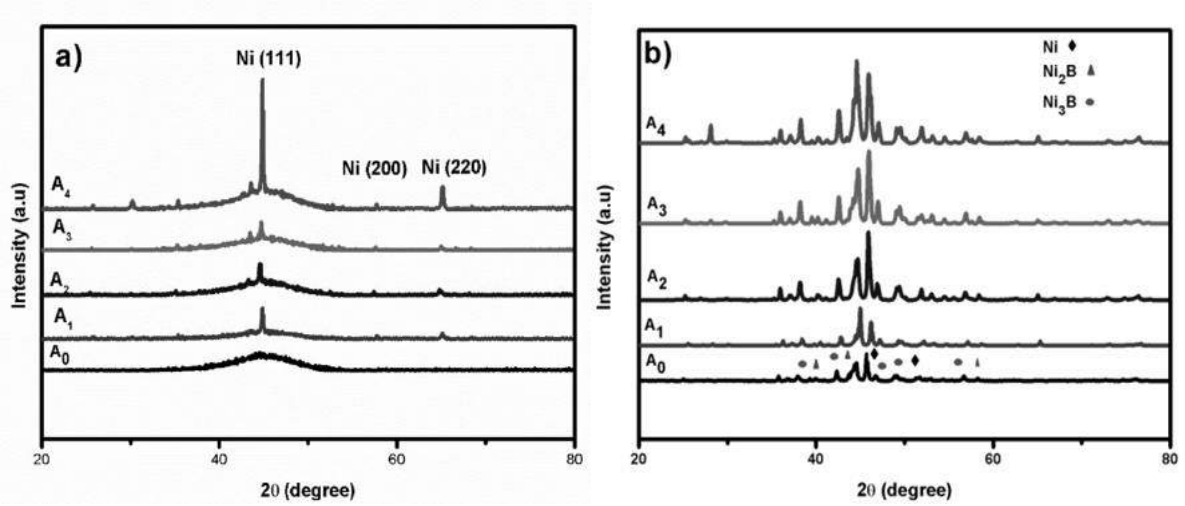


Fig.1. XRD patterns of electroless Ni-B-Al_2O_3 with different nanoparticle concentrations (a) before heat treatment (b) after heat treatment.

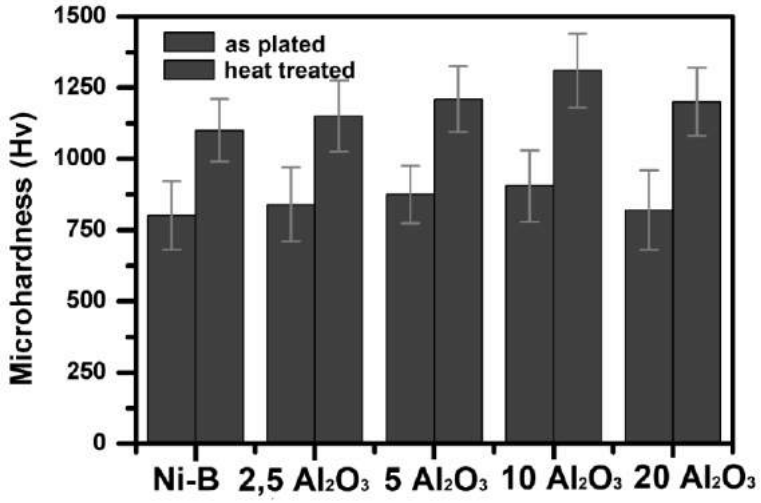


Fig. 2. Microhardness of Ni-B and NiB-Al_2O_3 composite coatings deposited by electroless methods.

The wear tests for as-deposited and heat treated coatings were operated at room temperature (25 ^{o}C). The wear tests were operated at a constant load of 4 N for 10 s. After the wear tests, the widths of the wear tracks of the coatings were analyzed using SEM images to detect the wear mechanism. The variations in wear mechanism were detected by changing Al_2O_3 concentrations (from 2,5 g/L to 20 g/L).

The effect of Al_2O_3 concentration on the coating thickness of NiB-Al_2O_3 can be seen in Figure 3. 10 g/L Al_2O_3 nanoparticles are dispersed homogeneously as seen in Figure 3. Columnar growth of electroless NiB-Al_2O_3 coating is observed for the deposition. Depending on increasing of Al_2O_3 concentration in the plating bath, the thicknesses of the coatings increase. In this work, 10 g/L Al_2O_3 concentration is a better concentration value with the 25 μm thickness. Further increase in Al_2O_3 concentration up to 20 g/L has led the saturation.

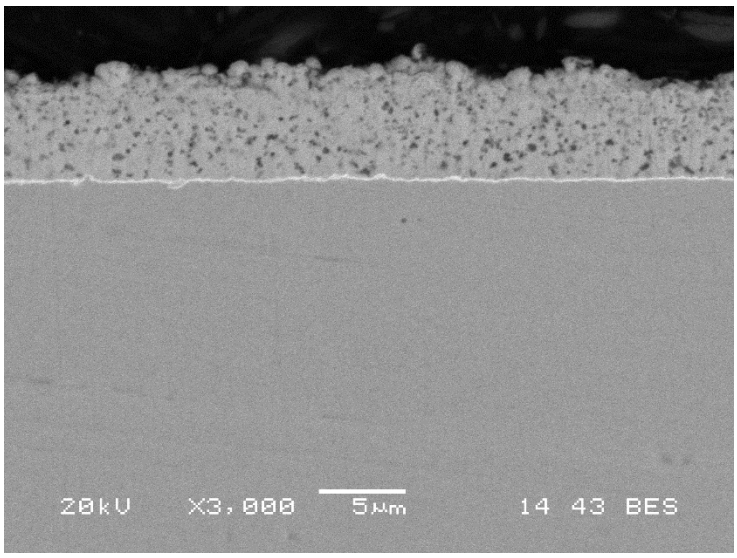
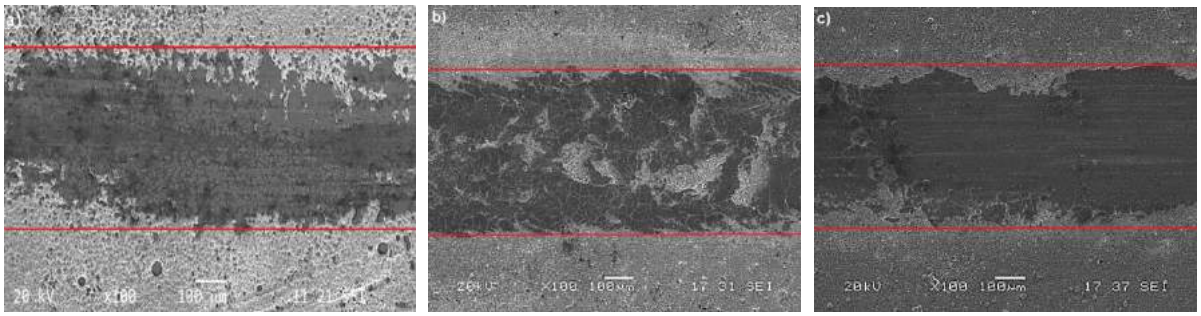


Fig.3. SEM image of the cross sectional view of NiB-Al_2O_3 nanocomposite coating

Figure 4 (a-e) shows that the increasing of Al_2O_3 nanoparticles in Ni-B matrix causes to narrow wear tracks. As clearly seen in Figure 4, the widths of the wear tracks are decreased from A_0 to A_4 (from 0 g/L to 20 g/L, respectively). Moreover, the formation of plastic deformations predominate at low Al_2O_3 nanoparticle concentrations. On the other hand, at high concentrations of Al_2O_3, forming of plastic deformation is decreased. Decreasing of plastic deformation and wear widths are results with the improving of hardness of the coating.



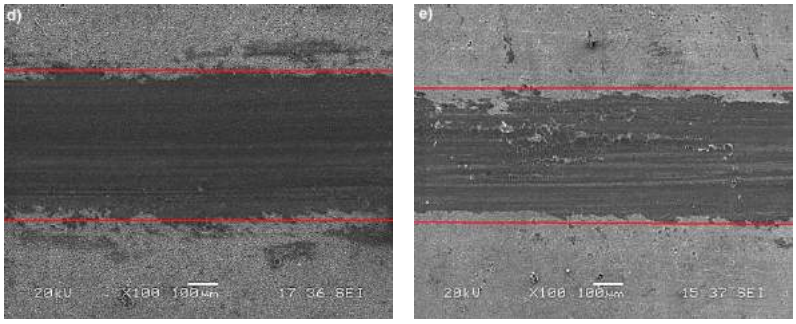


Fig.4. SEM images of the wear tracks of NiB-Al_2O_3 nanocomposite coatings containing different Al_2O_3 content in the electroless deposition; (a) A_0, (b) A_1, (c) A_2, (d) A_3 and (e) A_4 at 25 ^oC.

CONCLUSIONS

In this study, Ni-B and NiB-Al_2O_3 nanocomposite coatings were succesfully fabricated by using electroless coating method to detect wear resistances of all the coatings. It was observed that the increase in Al_2O_3 concentration resulted in significant increase in wear resistance. Increasing of Al_2O_3 content from 2.5 g/L to 20 g/L in the electroless bath resulted in remarkable increase in hardness and wear resistance. 10 g/L Al_2O_3 nanoparticle concentration has shown the better hardness and wear resistance. All these experimental results show that electroless NiB-Al_2O_3 nanocomposite coating is a better alternative to hard chrome coatings.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study is supported by the National Boron Research Institute (BOREN) under the Project no: 2017- 31-07-25-001. The authors thank the BOREN workers for their support.

REFERENCES

[1] Z. Yang, Alternatives to hard chromium plating on piston rods, M.Sc Thesis, Karlstads University, 2011, Karlstads, Sweden, 2011.

[2] T.Khaled, A look at hard chrome replacement, Ph.D Thesis, University of Southern California at Los Angeles, California, 2011.

[3] Goettems, F. Samuel, and J. Z. Ferreira. Materials Research, 20.5, 1300-1308, 2017.

Bor Karbür Kaplamaların Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Üretimi ve Karakterizasyonu

Tolga Tavşanoğlu[1]

[1]Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 48000 Kötekli, Muğla (tolgatavsanoglu@mu.edu.tr)

ÖZET

Bu çalışmada bor karbür kaplamalar, bor karbür hedef malzeme kullanılarak doğru akım manyetik alanda sıçratma tekniğiyle, AISI 430 paslanmaz çelik, AISI M2 yüksek hız çeliği ve tek kristal Si (100) taban malzemeler üzerine biriktirilmiştir. Kaplama hücresinde $5x10^{-5}$ Pa başlangıç basıncı mekanik ve turbomoleküler pompalar vasıtasıyla sağlanmıştır. Yüksek safiyette (% 99.999) Ar, öncül gaz olarak sisteme verilmiş ve kaplama basıncı 0.3 Pa olacak şekilde gaz akışı ayarlanmıştır. Sıçratma gücü bütün kaplamalar için 500 W ve süre 75 dakika olarak seçilmiştir. Kesitten gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri sonucunda 350-400 nm kalınlığında homojen ve taban malzemeye iyi yapışan bor karbür ince filmler üretildiği ortaya konulmuştur. Kaplamaların elementel analizleri EPMA ile gerçekleştirilmiştir. Kaplamalar üzerinde gerçekleştirilen düşük açılı XRD analizlerine göre üretilen tüm kaplamalar amorf yapıdadır. Nanoindentasyon ölçümleri bor karbür kaplamaların 30-40 GPa arasında yüksek sertlik değerlerine ve 250-300 GPa arasında yüksek elastisite modülü değerlerine sahip olduklarını ortaya koymuştur.

ABSTRACT

Boron carbide thin films were deposited by DC magnetron sputtering of a boron carbide target. AISI 430 steel, AISI M2 steel and Si (100) wafers were used as substrates in each deposition. High-purity (99.999%) Ar was used as precursor and was introduced into the vacuum chamber through a mass flow controller to establish the desired working pressure, which was 0.3 Pa. The cathode power was fixed at 500 W and deposition time 75 minutes for all the experiments. Microstructural examinations realised by cross-sectional SEM analyses revealed the presence of homogeneous and well-adherent B_4C films with 350-400 nm thicknesses. Elemental composition of the films was measured by EPMA. Grazing-angle XRD of the coatings over the total range of process parameters showed no characteristic peaks for boron carbide, indicating that the coatings were amorphous. Nanoindentation results demonstrated that boron carbide films deposited are remarkably hard with hardness values between 30-40 GPa and elastic modulus values between 250-300 GPa.

GİRİŞ

Sert ve aşınmaya dayanıklı kaplama çalışmaları bilimsel araştırmalar ve endüstriyel uygulamalar için önemli bir yer teşkil etmektedir. Aşınmaya dayanıklı kaplama sınıfında mevcut olarak kullanılan ve ticarileşmiş ince filmlere TiN, TiAlN, TiC, SiC, WC ve elmas benzeri karbon (DLC) örnek olarak verilebilir. Bununla birlikte, son yıllarda gelişen teknoloji ve endüstriyel uygulamalarda artan talep birden fazla özelliği bir arada barındıran ince filmlerin kullanılmasını gerektirmektedir. Bu sebeple bünyesinde bulundurduğu çok sert fazlar göz önüne alındığında B-C-N üçlü sistemi son derece ilgi çekicidir (Lattemann vd., 2007; Lousa vd.,1999; Chen vd., 2006; Tavsanoglu vd.,2016). Özellikle bor karbür ince filmler yüksek sertlik ve elastisite modülleri ile mekanik ve aşınma uygulamaları için önemli adaylardan biri olarak ortaya çıkmaktadır (Ulrich vd., 1997; Han vd., 2002; Tavsanoglu vd., 2013). Bor karbür, sıçratma gibi plazma ortamında, atomal düzeyde biriktirmenin gerçekleştirildiği ince film kaplama yöntemleri ile en az çalışılmış malzemelerden biridir ve aynı zamanda B-C-N üçlü

sistemi içerisinde en az çalışılmış olan bileşiktir (Pascual vd., 1999; Guruz vd., 2002; Tavsanoglu vd., 2012).

Bor karbür, elmas ve kübik bor nitrürden sonra bilinen en sert malzemedir ve bu durum oda sıcaklığında geçerlidir zira, elmas ve c-BN'ün sertliği artan sıcaklıkla kademeli olarak düşerken B_4C termal kararlılığı sayesinde yüksek sıcaklıklarda sertliğini muhafaza etmektedir ve yüksek sıcaklıklarda (1100 °C'nin üzerinde) bilinen en sert malzemedir (Pascual vd., 1999; Guruz vd., 2002). Bor karbür, üstün mekanik, tribolojik, elektronik, optik özellikleri, düşük yoğunluğu, yüksek elastisite modülü, yüksek termal ve kimyasal kararlığının yanı sıra yüksek nötron absorblama özelliği ile de teknolojik açıdan çok önemli bir malzemedir (Lattemann vd., 2007; Lousa vd.,1999; Chen vd., 2006). Bu özellikleriyle B_4C ince filmler, kesici takımların, fren balatalarının, sabit disklerin ve çeşitli makine parçalarının kaplanması gibi mekanik, tribolojik uygulamaların yanı sıra, yüksek sıcaklık ortamları gibi zorlayıcı şartlarda çalışacak transistörler vb. elektronik, optik ve nükleer uygulamalarda da kullanılmaktadır (Ulrich vd., 1997; Han vd., 2002) Bor karbür malzemeler ve ince filmler farklı fazlarda ve dolayısıyla farklı bileşimlerde üretilebilirler (Jacobsohn vd., 2005). Bor karbür %8 ila 20 arasında karbon bileşiminde, ideal olarak 12 atomun ikozahedral dizildiği ve 3 atomdan oluşan bir zincirin ikozahedraları birbirine bağladığı rombohedral kafes yapısıyla tanımlanır (Thevenot, 1990; Jacobsohn vd., 2005). Özellikle ince film formunda ve sıçratma tekniğiyle üretilen çoğu örnekte elde edilen bor karbür filmler amorf yapıdadır ve bu amorf filmlerin %50'den az karbon içerdiği durumlarda düzensiz rombohedral yapıda olduğu düşünülmektedir (Han vd., 2002; Zhou vd., 2007).

Literatürde ince film bor karbür üretimi için farklı yöntemler kullanılmıştır. Bunlara örnek olarak; kimyasal buhar biriktirme (Sezer vd., 2001), plazma-destekli kimyasal buhar biriktirme (Kosinova vd., 2003), plazma püskürtme (Zeng vd., 2001), RF (Radyo Frekans) manyetik alanda sıçratma (Pascual vd., 1999) ve DC (Doğru akım) manyetik alanda sıçratma (Wu vd., 2003) verilebilir. Bu tekniklerden özellikle manyetik alanda sıçratma, yüksek biriktirme hızları ve düşük işlem sıcaklıkları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda tercih sebebi olmaktadır (Ahn vd., 2005).

Bu çalışmada bor karbür hedef malzeme kullanılarak, doğru akım manyetik alanda sıçratma yöntemiyle bor karbür ince filmler biriktirilmiş ve mikroyapıları, kimyasal, mekanik ve tribolojik özellikleri incelenmiştir.

YÖNTEMLER

Bor karbür kaplamalar, bor karbür hedef malzeme kullanılarak doğru akım manyetik alanda sıçratma tekniğiyle, AISI 430 paslanmaz çelik, AISI M2 yüksek hız çeliği ve tek kristal Si (100) taban malzemeler üzerine biriktirilmiştir. Taban malzeme olarak kullanılan çeliklerin kimyasal kompozisyonu Tablo 1'de verilmektedir. Kaplama hücresinde $5x10^{-5}$ Pa başlangıç basıncı mekanik ve turbomoleküler pompalar vasıtasıyla sağlanmıştır. Yüksek safiyette (%99.999) Ar, öncül gaz olarak sisteme verilmiş ve kaplama basıncı 0.3 Pa olacak şekilde gaz akışı ayarlanmıştır. Sıçratma gücü bütün kaplamalar için 500 W, kaplama süresi 75 dakika olarak seçilmiştir.

Tablo 1. Taban malzeme olarak kullanılan çeliklerin kimyasal kompozisyonları

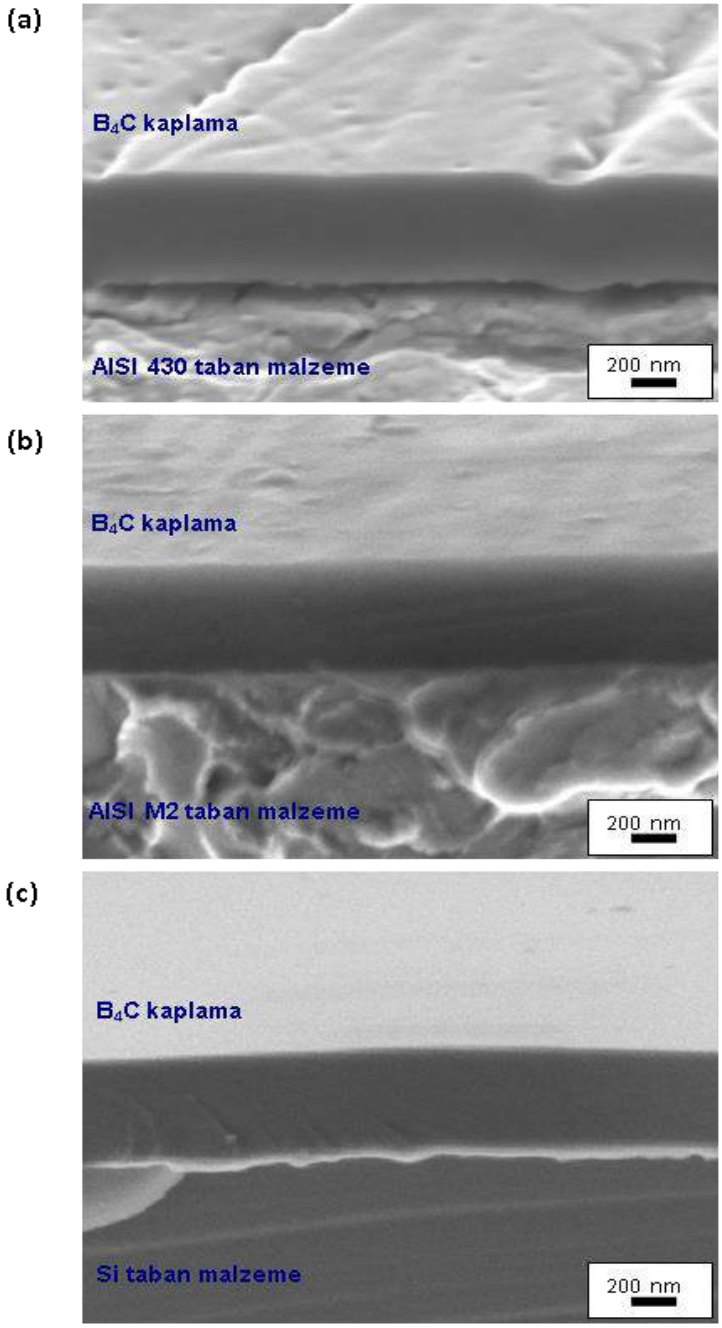
	C%	Cr%	Mo%	V%	W%	Fe%
AISI M2	0.9	4.10	5.00	1.90	6.40	kalan
AISI 430	0.08	17	-	-	-	kalan

B_4C ince filmlerin mikroyapılarının ve yüzey morfolojilerinin incelenmesinde JEOL 6320 FV taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. Kaplamaların kimyasal bileşimi elektron mikro prob analizi (EPMA SX 100) ile ölçülmüştür. Filmlerin kristal yapısı düşük açılı X-ışını difraktometresi (XRD Rigaku Dmax 2200) ile tayin edilmiştir. Bor karbür filmlerin aşınma

özellikleri pin-on disk cihazıyla (CSEM tribometer), sertlikleri ve elastisite modülleri Hysitron Triboscope® cihazı ile ölçülmüştür.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Üretilen bor karbür kaplamaların mikroyapıları, AISI 430, AISI M2 çelik ve Si (100) olmak üzere üç taban malzeme üzerinde kesitten alınan SEM görüntüleri ile gözlemlenmiştir. Şekil 1'de her üç taban malzeme üzerine aynı şartlarda biriktirilen bor karbür ince filmlerin SEM görüntüleri verilmektedir. SEM analizleri kaplama kesiti ve aynı zamanda yüzey morfolojilerini gözlemleyebilmek amacıyla 10° eğim verilerek gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda homojen ve taban malzemeye iyi yapışan bor karbür ince filmlerin biriktirildiği ortaya konulmuştur. Aynı kaplama şartlarında elde edilen filmlerin kalınlıklarının 350-400 nm civarında olduğu ve kaplama kalınlığı ve ince film büyüme morfolojisinin taban malzemeden bağımsız olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. (a) AISI 430 çelik (b) AISI M2 çelik (c) Si taban malzemeler üzerine kaplanmış bor karbür filmlerin SEM ile kesitten alınmış mikroyapı ve yüzey morfolojileri

Hedef malzeme ve kaplamaların kimyasal bileşimleri EPMA analizleri ile incelenmiş ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

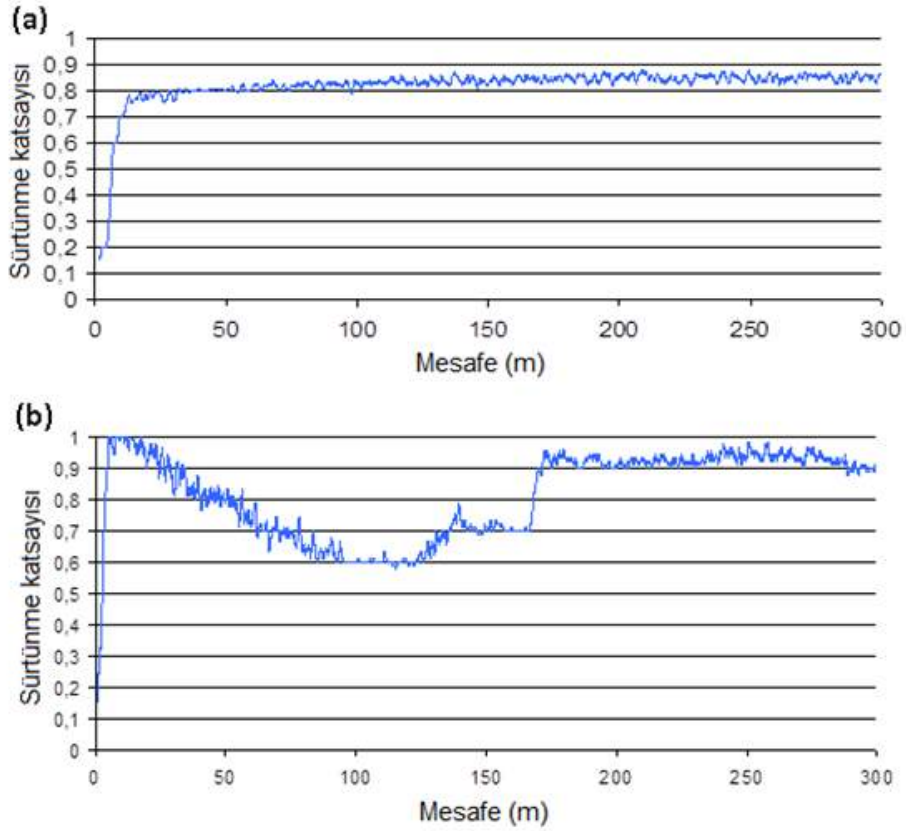
Tablo 2. Bor karbür hedef malzeme ve kaplamaların kimyasal bileşimleri

	B%	C%	O%	Si%
B_4C hedef malzeme	78	21.5	0.2	0.3
B_4C kaplamalar	78±1	21±1	0.2±0.1	0.3±0.1

Tablo 2'den görüleceği üzere bor karbür hedef malzeme stokiyometrik bileşimdedir ve elde edilen tüm bor karbür kaplamalarda stokiyemetrik bileşim elde edilmiştir.

Kaplamalar üzerinde gerçekleştirilen düşük açılı XRD analizleri bor karbüre ve diğer hiçbir faza ait pik vermemiştir, dolayısıyla üretilen tüm kaplamalar amorf yapıda olduğu anlaşılmıştır.

Kaplamaların sürtünme katsayıları AISI M2 yüksek hız çeliği taban malzeme üzerine biriktirilen bor karbür kaplamalar için "pin-on-disc" cihazı ile alumina bilyeye karşı atmosferik şartlarda ve yağlayıcı kullanılmadan 1 N yük uygulanarak gerçekleştirilen testler ile hesaplanmıştır ve sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

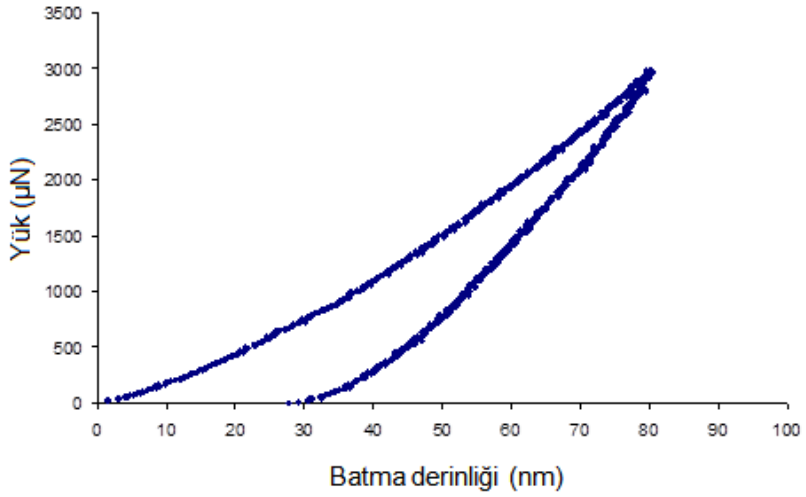


Şekil 2. (a) Kaplamasız AISI M2 çeliğinin (b) bor karbür kaplanmış AISI M2 çeliğinin alumina bilyeye karşı ölçülen sürtünme katsayıları

Şekil 2'den görüleceği üzere kaplamasız çeliğin alumina bilyeye karşı sürtünme katsayısı sabit 0.8 değerinde iken bor karbür kaplanmış çeliğin sürtünme katsayısı kararlı sürtünme bölgesinde

0.6'ya düşmüştür. Bu durum, bor karbür kaplamaların çok yüksek sertlik değerlerinin yanında yüksek sürtünme katsayılarına sahip olduklarını göstermektedir.

Bor karbür kaplamaların sertlik ve elastisite modulleri nanoindentasyon tekniğiyle ölçülmüştür. Söz konusu yöntem nanometre mertebesindeki kaplamaların sertliklerini ölçmek için uygun bir yöntemdir zira bu yöntemde sertlik, indent sonucu oluşan geometrik şekil vasıtasıyla değil sensörler ile uygulanan yük ve batma derinliğinin kaydedilmesi neticesinde oluşturulan grafikler ile ölçülmekte ve elastitite modulü matematiksel bir bağıntı yardımı ile tayin edilmektedir (Oliver vd., 1992). Bu çalışmada elde edilen bor karbür kaplamaların sertlik ve elastisite modulünün ölçüldüğü bir diyagram Şekil 3'de verilmektedir. Bu veriden yola çıkılarak tüm kaplamaların sertlik ve elastisite modülleri hesaplanmış ve bu çalışmada elde edilen bor karbür kaplamaların 30-40 GPa arası çok yüksek sertliğe ve 250-300 GPa arası yüksek elastisite modulü değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir.



Şekil 3. Bor karbür kaplamaların nanoindentasyon ölçümü sonucu elde edilen yük-batma derinliği grafiği

SONUÇLAR

Çalışma neticesine;

1. Bor karbür hedef malzeme kullanılarak, doğru akım manyetik alanda sıçratma tekniğiyle 350-400 nm kalınlığında homojen ve taban malzemeye iyi yapışan bor karbür ince filmlerin başarıyla üretildiği ortaya konulmuştur.
2. Kaplama kalınlığı ve ince film büyüme morfolojisinin taban malzeme türünden bağımsız olduğu tespit edilmiştir.
3. EPMA analizlerine göre stokiyometrik bor karbür kaplamalar elde edilmiştir.
4. Düşük açılı XRD analizleri bor karbüre ait pik vermemiştir, dolayısıyla üretilen tüm kaplamalar amorf yapıdadır.
5. Nanoindentasyon analizleri sonucunda, bor karbür kaplamaların 30-40 GPa arası çok yüksek sertliğe ve 250-300 GPa arası yüksek elastisite modulü değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir.
6. Aşınma deneylerinden görüldüğü üzere bor karbür kaplamalar çok yüksek sertlik değerlerinin yanında yüksek sürtünme katsayılarına sahiptir ve bu durum aşınma direnci uygulamalarında kullanımlarını sınırlandırmaktadır.
7. Grubumuz tarafından bor karbür kaplamaların yüksek sertlik değerlerini koruyarak sürtünme katsayılarını düşürme ve mevcut aşınma dayanımı uygulamalarında kullanılan kaplamalara alternatif bor karbür kaplama üretimi çalışmaları devam etmektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Ahn, H.S., Cuong, P.D., Shin, K.H., Lee, K.S., Tribological behavior of sputtered boron carbide coatings and the influence of processing gas, Wear, 259 807, 2005.

Chen, Y., Chung, Y.W., Li, S.Y., Boron carbide and boron carbonitride thin films as protective coatings in ultra-high density hard disk drives, Surf. Coat. Tech., 200 4072, 2006.

Guruz, M.U., Dravid, V.P., Chung, Y.W., Synthesis and characterization of single and multilayer boron nitride and boron carbide thin films grown by magnetron sputtering of boron carbide, Thin Solid Films, 414 129, 2002.

Han, Z., Li, G., Tian, J., Gu, M., Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films, Materials Letters, 57 899, 2002.

Jacobsohn, L.G., Nastasi, M., Sputter-deposited boron carbide films: Structural and mechanical characterization, Surf. Coat. Tech., 200 1472, 2005.

Kosinova, M.L., Rumyantsev, Y.M., Golubenko, A.N., Fainer, N.I., Ayupov, B.M., Dolgovesova, I.P., Kolesov, B.A., Kaichev, V.V., Kuznetsov, F.A., Chemical composition of boron carbonitride films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylamineborane, Inorg. Mater., vol. 39 366, 2003.

Lattemann, M., Ulrich, S., Investigation of structure and mechanical properties of magnetron sputtered monolayer and multilayer coatings in the ternary system Si-B-C, Surf. Coat. Tech., 201 5564, 2007.

Lousa, A., Martinez, E., Esteve, J., Pascual, E., Effect of ion bombardment on the properties of B_4C thin films deposited by RF sputtering, Thin Solid Films, 355-356 210, 1996.

Pascual, E., Martinez, E., Esteve, J., Lousa, A., Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate RF magnetron sputtering, Diamond and Related Materials, 8 402, 1999.

Sezer, A.O., Brand, J.I., Chemical vapor deposition of boron carbide, Materials Science and Engineering B, 79 191, 2001.

Tavsanoglu, T., Jeandin, M., Addemir, O., Agirseven, O., Yucel, O., An Imaging SIMS Study on the Tribological Properties of Boron Carbide Thin Films, Surface and Interface Analysis, 45 587, 2013.

Tavsanoglu, T., Jeandin, M., Addemir, O., Synthesis and Characterization of Thin Films in the B-C-N Triangle, Surface Engineering, 32 755, 2016.

Tavsanoglu, T., Jeandin, M., Addemir, O., Yucel, O., A Functionally Graded Multilayer Approach to the Synthesis of Boron Containing Ceramic Thin Films, Solid State Sciences, 14 1717, 2012.

Thevenot, F., Boron carbide–A comprehensive review, Journal of the European Ceramic Society, 6 205, 1990.

Ulrich, S., Theel, T., Schwan, J., Ehrhardt, H., Magnetron-sputtered superhard materials, Surf. Coat. Tech., 97 45, 1997.

Wu, M.L., Kiely, J.D., Klemmer, T., Hsia, Y.T., Howard, K., Process-property relationship of boron carbide thin films by magnetron sputtering, Thin Solid Films, 449 120, 2003.

Zeng, Y., Ding, C., Lee, S.W., Young's modulus and residual stress of plasma-sprayed boron carbide coatings, Journal of the European Ceramic Society, 21 87, 2001.

Zhou, M.J., Wong, S.F., Ong, C.W., Quan, L., Microstructure and mechanical properties of B_4C films deposited by ion beam sputtering, Thin Solid Films, 516 336, 2007.

Akımsız Ni-B Kaplamalarda İndirgeyici Konsantrasyonunun Mikroyapı ve Korozyon Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Cihan ESEROĞLU[1], Serhat YILDIZ[1], Sedat SÜRDEM[1], Ramazan ÇITAK[2], Hatem AKBULUT[3], Abdulkerim YÖRÜKOĞLU[1]

[1]Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166 Kat:10 06520 Ankara (ceseroglu@boren.gov.tr)

[2]Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü 06500 Beşevler/Ankara (citak@gazi.edu.tr)

[3]Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü 54187 Esentepe/Sakarya (akbulut@sakarya.edu.tr)

ÖZET

Akımsız kaplama yöntemi; korozyon ve aşınma direnci yüksek, sert ve üniform kaplamalar üretmek amacıyla 1940'lı yıllardan bu yana kullanılmaktadır. Bu yöntemle, nikel, bakır, gümüş, altın gibi metal iyonları, indirgeyici kimyasallar yardımıyla farklı yüzeylerde biriktirilebilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, farklı konsantrasyonlarda bor içeren kaplama banyolarında nikel-bor (Ni-B) kaplamaları üretmek ve buna bağlı olarak korozyon direnci ve mikroyapı üzerindeki etkilerini incelemektir. Bu kapsamda, akımsız Ni-B kaplamalarını yumuşak çelik (St-37) üzerinde biriktirmek için indirgeyici olarak sodyum borhidrür içeren alkali kaplama banyoları kullanılmıştır. Kaplamaların yüzey morfolojileri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile analiz edilmiştir. Bunun yanı sıra, %3,5'lik NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon yöntemi ile kaplamaların korozyon davranışları belirlenmiştir. Yapılan analizlere göre, genel olarak üretilen kaplamaların karnabahar benzeri mikroyapıya sahip olduğu belirlenmiş ve bor içeriğinin belirli bir miktara kadar artmasıyla korozyon direncinin yükseldiği görülmüştür.

ABSTRACT

Electroless deposition method has been utilized since 1940s for producing coatings with high corrosion resistance, hardness, wear resistance and uniformity. By this method, metal ions such as nickel, copper, silver, gold etc. can be reduced on different surfaces with the help of reducing chemicals.

The aim of this study is to produce nickel–boron (Ni-B) coatings in coating baths with different boron concentrations and to investigate the effects on the corrosion resistance and microstructure. For this purpose, the alkaline coating baths involving sodium borohydride as reducing agent were used to deposit electroless Ni–B coatings on mild steel (St-37) samples. The surface morphology of the coatings were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM). In addition, the corrosion behaviors of the coatings were investigated by potentiodynamic polarization method in a 3.5 wt. %NaCl solution. According to the analyzes, it was found that the coatings produced in general had a cauliflower-like microstructure and the corrosion resistance enhanced with increasing boron content to a certain amount.

GİRİŞ

Akımsız nikel kaplamalar, indirgeyici kimyasallar yardımıyla nikel iyonlarının katalitik bir yüzey üzerine kontrollü kimyasal indirgenmesi ile üretilirler. Kaplama banyosu temel olarak metalik iyon kaynağı, indirgeyici ajan, kompleks oluşturucu ve dengeleyiciden oluşmaktadır. Kaplama işlemi sırasında genellikle, alt tabaka malzemesi akımsız kaplama banyosuna

daldırıldığında bir potansiyel oluşturur ve bu potansiyelin başlatılması, hem pozitif hem de negatif iyonların, altlık malzemesinin yüzeyine doğru hareket etmesini sağlar. Taşınan iyonlar altlık yüzeyinde enerjilerini boşaltır ve böylece yüzeye bağlanarak bir kaplama tabakası oluşturur. Kaplanacak malzeme banyo çözeltisine temas ettiği sürece ya da çözelti, çözünen metal iyonlarını tüketene kadar bu reaksiyon devam eder [1-3].

Elektrik akımına gerek duyulmadan gerçekleşen akımsız kaplamalarda banyo bileşenlerinin değişmesiyle kaplamaların aşınma, mekanik ve korozyon özellikleri de değişmektedir. Bu kaplamalar, üniform kaplama kalınlığı, yüksek korozyon ve aşınma direnci, lehimlenebilirlik ve kaynak kabiliyeti, yüksek kaplama sertliği, yağlayıcılık gibi özelliklerinden dolayı kimya, petrol, plastik, optik, baskı, madencilik, havacılık, nükleer, otomotiv, elektronik, bilgisayar, tekstil, kâğıt ve gıda endüstrisi dâhil olmak üzere birçok alanda kullanım olanağı sunmaktadır [1-4].

Akımsız Ni-B kaplama banyolarında sodyum borhidrür veya dimetil aminboran gibi bor içerikli indirgeyiciler kullanılmaktadır. Sodyum borhidrürün indirgeme oranı dimetil aminborana göre daha yüksektir. Ancak borhidrür iyonları, asit veya nötr çözeltilerde kolayca hidrolize olur ve kaplama banyosunda nikel iyonlarının varlığında kendiliğinden nikel borür üretir. Bundan dolayı, banyo çözeltisinin kendiliğinden ayrışmasını önlemek ve çalışma maliyetini düşürmek için pH'nin kontrolü önemlidir. Söz konusu kaplamaların mikroyapı ve korozyon özellikleri; kaplamada bulunan bor oranına, kaplama kalınlığına, ön yüzey hazırlama ve kaplama sonrası işlemlere bağlıdır [5-7].

Akımsız Ni-B kaplamalara kaplama kesitinden bakıldığında kolonsal bir yapıya sahip olduğu görülür. Kaplamanın kolonsal büyümesi yüzey morfolojisinin nodüler yapıda olmasına öncülük eder. Banyodaki sodyum borhidrür konsantrasyonundaki artış oluşan nodüllerin boyutunu artırmaktadır. Akımsız Ni-B kaplamanın tipik morfolojik özelliği olan karnabahar yapısı, yüzeyin temas alanını büyük oranda azaltarak kaplamaya yağlayıcılık özelliği kazandırır ve buna bağlı olarak kaplamanın aşınma direncini yükseltir [8-11].

Bu çalışmada altlık olarak yumuşak çelik (St-37) kullanılmış ve kaplama banyolarındaki indirgeyici ($NaBH_4$) miktarlarının değişimine bağlı olarak en uygun mikroyapı ve en yüksek korozyon direncinin elde edileceği parametrelerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda diğer parametreler sabit tutularak 0,5 - 4 g/L aralığında belirlenen sodyum borhidrür oranlarında hazırlanan banyolarda kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir.

YÖNTEMLER

Akımsız Ni-B kaplama banyosu bir nikel iyon kaynağı, indirgeyici ajan, kompleks oluşturucu, dengeleyici ve diğer bileşenlerden oluşur [13]. Yapılan çalışmada nikel iyonları kaynağı olarak nikel klorür hegzahidrat ($NiCl_2.6H_2O$), kaplama banyosunun pH'sinin çok hızlı bir şekilde düşmesini ve nikel tuzlarının çökelmesini önlemek için kompleks oluşturucu etilen diamin, kaplama esnasında nikelin sulu çözeltilerden kimyasal olarak indirgenmesini sağlamak için sodyum borhidrür ($NaBH_4$), kaplama banyosunun ayrışmasını engellemek için kurşun (II) nitrat ($Pb(NO_3)_2$) ve banyoda alkali ortamı sağlamak için sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

Akımsız Ni-B banyolarında indirgeyici konsantrasyonunun mikroyapı ve korozyon özelliklerine etkisinin belirlenmesi için dört farklı banyo hazırlanmıştır. St-37 çeliği altlık olarak seçilerek 0,5 g/L $NaBH_4$ içeren banyoda NiB1, 1 g/L'de NiB2, 2 g/L'de NiB3 ve 4 g/L'de NiB4 numuneleri üretilmiştir.

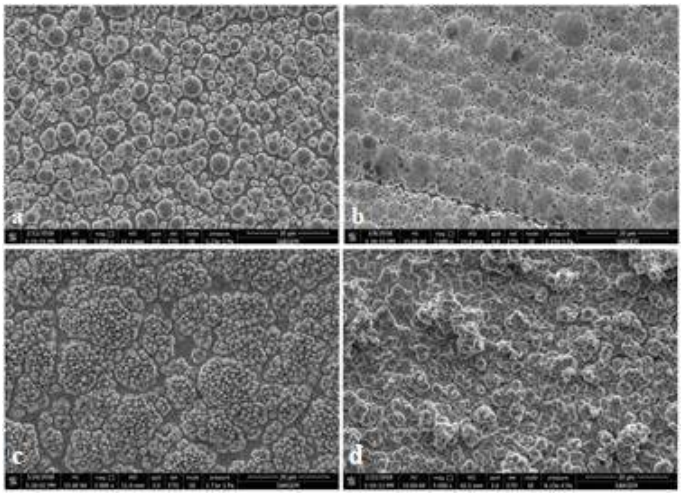
Farklı oranlarda indirgeyici kullanılarak üretilen Ni-B kaplamalarında indirgeyici konsantrasyonunun yüzey morfolojisine etkisini incelemek için FEI Quanta FEG 450 marka alan emisyon taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Ni-B kaplanan çelik numunelerin

farklı büyütmelerde incelenen yüzey görüntüleri içinden kaplamanın genelini temsil edebilecek bölgeler belirlenmiştir.

Korozyon testleri, çalışma elektrotu, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç elektrot yöntemiyle ve Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazında gerçekleştirilmiştir. Korozyon ortamı için distile su ile %3,5'lik NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Tüm ölçümlerden önce kaplanan yüzey kararlı bir durum potansiyeli elde edilene kadar en az 30 dakika açık devre koşullarına maruz bırakılmıştır. Kaplamaların korozyon davranışları potansiyodinamik polarizasyon ile incelenmiş ve Tafel eğrileri elde edilmiştir. Tafel eğrilerinden farklı kaplamalar için korozyon potansiyelleri (E_{kor}) ve korozyon akımları (I_{kor}) hesaplanmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, oda sıcaklığında 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Akımsız kaplama yöntemiyle üretilen Ni-B kaplamaların yüzey morfolojileri incelendiğinde, indirgeyici konsantrasyonu değişiminin yüzey özelliklerini etkilediği belirlenmiştir. 0,5 g/L indirgeyici içeren banyolardan elde edilen kaplamaların (NiB1) yüzey morfolojisinin adacıklardan oluştuğu gözlenirken, indirgeyici miktarı 1 g/L'ye (NiB2) yükseltildiğinde kaplama yüzeyinin karnabahar benzeri bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. Bu yapılar birçok küresel tanenin birleşiminden oluşmakta ve kaplamanın temas alanını azaltarak kaplamaya doğal yağlayıcılık özelliği kazandırmaktadır. İndirgeyici miktarı 2 g/L (NiB3) olan kaplamalarda genel olarak karnabahar benzeri yapı kısmi olarak korunmakla birlikte NiB2'de görülen yumruların sıkı yapısının birbirinden ayrılmaya başladığı ve oluşan yapıların daha iri yumrulardan oluştuğu gözlenmiştir. Daha yüksek oranlarda kullanılan indirgeyici miktarının etkilerine bakıldığında ise 4 g/L' de kaplamaların (NiB4) karnabahar benzeri yüzey yapısının bozulmaya başlayarak daha yoğun ve düzensiz bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. Ni-B kaplamaların FE-SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. a) NiB1, b) NiB2, c) NiB3, d) NiB4 numunelerinin FE-SEM yüzey görüntüleri (x5000)

Ni-B kaplanan çelik numunelerin korozyona karşı dayanımlarının belirlenmesi için %3,5 NaCl ortamında yapılan potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen Tafel eğrileri yardımıyla korozyon potansiyelleri (E_{kor}) ve korozyon akım yoğunlukları (I_{kor}) hesaplanmıştır.

Kaplanmış numunelerin korozyon potansiyelleri (E_{kor}) karşılaştırıldığında, NiB1 numunesi için hesaplanan korozyon potansiyeli, banyodaki indirgeyici konsantrasyonu 1 g/L'ye yükseltildiğinde (NiB2) artarak en yüksek değere ulaşmıştır. Genel olarak kaplamaların korozyon potansiyellerinde gerçekleşen artış korozyon dayanımının da arttığını göstermektedir. Kaplama çözeltisindeki indirgeyici oranı artırılmaya devam ettiğinde ise korozyon

potansiyellerinin düşmeye başladığı belirlenmiştir. Korozyon potansiyelleri arasında en düşük değeri en yüksek indirgeyici miktarına sahip banyoda üretilen NiB4 numunesi vermiştir.

Korozyon potansiyellerinin yanında korozyon akım yoğunluğu (I_{kor}) da korozyon özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol üstlenmektedir. Tafel eğrilerinin yorumlanmasında yüksek korozyon direnci için E_{kor} değerlerinin pozitif değerlere yaklaşması ve aynı zamanda I_{kor} değerlerinin de sıfıra yakın olması istenmektedir. Polarizasyon eğrileriyle korozyon özellikleri belirlenirken I_{kor} ve E_{kor} değerlerinin beraber değerlendirilmesi gerekmektedir. Kaplamaların korozyon akım yoğunlukları dikkate alındığında da korozyon potansiyellerine paralel bir sonucun ortaya çıktığı görülmüştür.

SONUÇLAR

Akımsız kaplama yöntemiyle farklı indirgeyici konsantrasyonlarına sahip banyolarda Ni-B kaplamalar başarıyla üretilmiştir. Ancak, özellikle 4 g/L $NaBH_4$ içeriğine sahip banyonun kararlılığının düşük olduğu belirlenmiştir.

Yüzey morfolojileri açısından Ni-B kaplamalarda istenen karnabahar benzeri yüzey yapısı göz önüne alındığında, NiB2 numunesinin en uygun yüzey morfolojisine sahip olduğu gözlenmiştir.

%3.5 NaCl içeren ortamda korozyon özellikleri incelenen kaplamaların polarizasyon eğrileri oluşturulmuş ve Tafel ekstrapolasyon metodu ile E_{kor} ve I_{kor} değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlara göre en yüksek korozyon direncine NiB2 (1 g/L) numunesinde ulaşılmıştır.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Sudagar, J., Lian, J., Sha, W., Electroless Nickel, Alloy, Composite and Nano Coatings-A critical review, Journal of Alloys and Compounds, 571,183-204, 2013
2. Riedel, W., Electroless Nickel Plating, ASM International, 1991.
3. Agarwala, R.C., Agarwala V., Electroless alloy/composite coatings: A review, Sadhana, 28, 475–493, 2003.
4. Parkinson, R., Properties and Applications of Electroless Nickel, Nickel Development Institute, 1997.
5. Krishnaveni, K., Sankara, N., ve Baskaran, T.S.N., Electroless Ni-B coatings: preparation and evaluation of hardness and wear resistance, Surface & Coatings Technology 190, 115-121, 2005.
6. Abdel Hamid, Z., Hassan, H.B., Attyia, A.M., Influence of Deposition Temperature and Heat Treatment on the Performance of Electroless Ni–B Films Surface & Coatings Technology, 205, 2348-2354, 2010.
7. Shakoor, R.A., Kahraman, R., Gao, W., Wang Y., Synthesis, Characterization and Applications of Electroless Ni-B Coatings-A review, Int J. Electrochem. Sci., 11, 2486-2512, 2016.
8. Anık, M., Körpe, E, Şen, E., Effect of Coating Bath Composition on the Properties of Electroless Nickel-Boron Films, Surface & Coatings Technology, 202, 1718-1727, 2008.
9. Vitry, V., Bonin, L., Increase of Boron Content in Electroless Nickel-Boron Coating by Modification of Plating Conditions, Surface&Coatings Technology, 311, 164-171, 2017.
10. Baskaran, I., Sakthi Kumar, R., ve Sankara Narayanan T.S.N., Stephen, A., Formation of Electroless Ni–B Coatings Using Low Temperature Bath and Evaluation of Their Characteristic Properties, Surface & Coatings Technology, 200, 6888-6894, 2006.

11. Vitry, V., Kanta, A.F., Delaunois F., Mechanical and Wear Characterization of Electroless Nickel-Boron Coatings, Surface & Coatings Technology, 206, 1879–1885, 2011.
12. Mallory, G.O., Hajdu, J.B., Electroless Plating: Fundamantals and Applications, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Florida, 1990.
13. Roy, M., Surface Engineering for Enhanced Performance against Wear, Springer Wien Heidelberg New York Dordrecht, London, 2013.

DETERMİNATION OF SOME PYSICAL PROPERTIES OF BORON CARBIDE (B_4C) THIN FILMS BY USING TVA TECHNIQUE

Saliha Elmas[1], Suat Pat[2], Şadan Korkmaz[2], Reza Mohammadigharehbagh[2], Nihan Akkurt[2], Mustafa Özgür[2], Uğur Demirkol[2]

[1]National Boron Research Institute, Ankara, 06520, Turkey (selmas@boren.gov.tr)

[2]Department of Physics, Eskişehir Osmangazi University, Eskisehir, 26480,Turkey (suatpat@ogu.edu.tr)

ABSTRACT

Boron carbide (B_4C) is a synthetic, ultra-hard and an important non-metallic material with unique physical and chemical properties. Boron carbide is one of the hardest materials in nature known, approaching the hardness of cubic boron nitride and diamond. B_4C thin films as the potential material for researchers so make it a strong candidate for high technology applications such as microelectronics, display devices, solar cells, corrosion, cutting tools and other wear resistance purposes. B_4C films can be grown with either chemical vapor deposition or physical vapor deposition. The use of vacuum technologies and plasmas in B_4C thin film formation are but two examples of the diverse technologies used to create thin films with tunable characteristics. In this study, B_4C thin films were produced by a Thermionic Vacuum Arc (TVA) technique at room temperrature. B_4C thin films were deposited onto glass, polyethylene terephthalate (PET), silicon (Si) and copper foil substrates. Structural, optical and morphological properties of B_4C thin films were investigated by using various analysis techniques such as interferometer, UV-Visible spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD), Raman spectrometer and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM).

INTRODUCTION

Boron carbide (B_4C) is a synthetic, non-oxide, a low-atomic an important non-metallic hard ceramic material with useful physical, chemical and excellent mechanic properties [1,2]. Boron carbide is the third hardest material known at room temperature, approaching the hardness of cubic boron nitride and diamond at temperatures over 1100 °C [3-5]. The stoichiometric B_4C is the most stable compound in B-C system. The crystallographic structure of B_4C is rhombohedral crystal structure. B_4C can also be described in the hexagonal structure [6-8]. In recent years, B_4C is has emerged as an attractive material for high performance applications due to its unique combination of properties. These properties include high hardness (35 GPa), low density (2.5 g/cm^3), high melting point (2450 ^{0}C), high Young's Modulus (448 GPa), high neutron absorption crosssection (600 Barns), high corrosion and oxidation resistance and excellent thermoelastic and thermoelectric properties. B_4C possesses good electrical conductivity (0.1-10 Ω-cm) and is also a p-type semiconductor material even at very high temperatures [7,9-13]. A variety of physical, chemical and mechanical properties of B_4C ensure wide applications in modern technology. These properties collectively lend to the most researched and most promising class of materials for use high temperature abrasives, wear-resistant tooling, lightweight armor, high temperature diodes, very high temperature thermoelectric converters, neutron absorbers in the nuclear industry, hard and protective coatings for cutting tools, automobile parts etc. [14-17]. So far, B_4C thin films can be produced in the laboratory by physical vapour deposition (PVD) and chemical vapour deposition (CVD) technique. To that respect, investigation B_4C coatings with amorphous and polycrystalline structures have been done several fabrication techniques. These techniques include plasma enhanced CVD (PECVD) [18-20], supersonic plasma jet CVD [21,22], laser CVD [23,24],

cathodic arc [25], ion-beam evaporation (IBE) [26], pulsed laser deposition (PLD) [27,28], atmospheric plasma spraying [29], vacuum plasma spraying [30], electromagnetically accelerated plasma spraying [31], ion beam sputtering [32], RF magnetron sputtering [33,34] and DC magnetron sputtering [35,36].

In this paper, our aim is to try to produce B_4C thin films by using Thermionic Vacuum Arc (TVA) technique. B_4C thin films were deposited on glass, semi crystalline polyethylene terephthalate (PET), silicon (Si) and Copper (Cu) foil substrates. Thanks to TVA techique B_4C thin films were produced fast, economic and eco-friendly method. Detailed characterization of the B_4C thin films have been performed which may opens new perspective in the area of applications.

METHODS

TVA is a relatively different and unique method to produce thin films. The first thing to mention is that, if our TVA technique is versatile, compared to other plasma-assisted techniques. Compared to other vacuum or non-vacuum techniques, it is easy to produce onto various substrate simultaneously such as glass, Polyethylene terephthalate (PET) and silicon (Si) without the need of other technological steps makes TVA technique can be a very attractive. TVA works under high (10^{-5} Torr) vacuum conditions. It is a pure plasma generator. Cathode contains an electron gun with tungsten wire and anode is a tungsten or molybdenum crucible. The distance between the electrodes was arranged as 3-4 mm. The substrates were glass microscope slide, PET, Si wafer and copper foil. Boron carbide granules (SIGMA ALDRICH, purity 99.99%) were placed into tungsten crucible. In the deposition process, the vacuum chamber was pumped down to base pressure (9×10^{-5} torr). After that we generate materials plasma in a inter electrodic space. The deposition process and thickness of the films were monitored using the in-situ thin film thickness measurement apparatus. The main deposition procedure of TVA technique was reported in previous papers [37-42]. The parameters for the deposition procedure were listed in Table 1.

Table 1. Deposition parameters of B_4C thin films by using TVA technique

Samples	Working pressure (Torr)	Filament current (A)	Discharge current (A)	Applied voltage (V)	Deposition time (s)
Glass, PET, Silicon	$1.7x10^{-4}$	15.5	0.1	200	420
Copper foil	$1.3x10^{-4}$	15.6	0.1	300	330

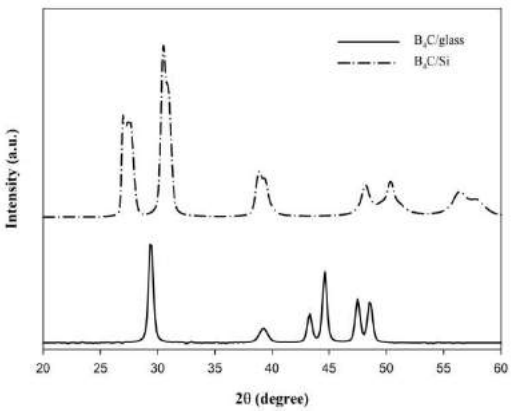
RESULTS AND DISCUSSION

X-ray diffraction (XRD) measurements were realized by Pan Analytical Empryan device for crystallographic data of the deposited B_4C thin film layers. An X-ray diffractometer with Cu-K_α radiation ($\lambda = 0.154nm$) as the radiation source was used. The XRD patterns of B_4C thin films are shown in Figure 1(a,b) in the range of 20°–60°. The diffraction peaks indicated that produced B_4C thin films are in polycrystalline form. The determined XRD parametres of B_4C thin films are given in the Table 2. The diffraction peaks located at 25.77^0, 53.04^0 and 56.41^0 corresponding to the background of the PET and silicon substrates respectively.

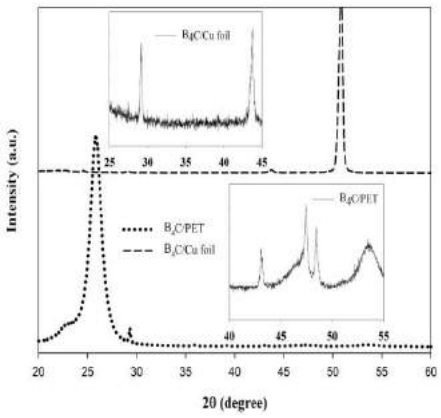
Table 1. Determined XRD parameters of B_4C thin films

	2θ (deg.)	Diffraction plane	Miller Indices	Crystal system	JCPDS
B_4C/glass	29.39	Supercubane	(110)	cubic	96-901-2242
	39.21	Diamond	(200)	cubic	96-901-2239
	43.25	C60	(324)	tetragonal	96-800-0220
	44.57	Graphite	(200)	orthorhombic	96-901-2235
	47.45	Diamond	(112)	orthorhombic	96-901-2238
	48.52	Diamond	(211)	cubic	96-901-2239
B_4C/PET	29.29	C60	(116)	trigonal	96-800-0217
	43.46	Boron	(201)	trigonal	96-900-8562
	47.44	Boron	(331)	tetragonal	96-901-2311
	48.42	Graphite	(003)	orthorhombic	96-901-2232
B_4C/Si	27.16	Boron	(301)	tetragonal	96-901-2139
	30.49	Boron	(303)	trigonal	96-901-2123
	38.87	Boron	(121)	orthorhombic	96-901-3412
	48.15	B_4C	(204)	trigonal	96-412-4698
	50.45	B_4C	(211)	trigonal	96-412-4698
B_4C/Cu foil	29.11	Boron	(2 1 4)	trigonal	96-901-1171
	43.75	Carbon	(0 0 2)	hexagonal	96-120-0020
	50.85	Copper	(2 0 0)	cubic	96-901-1605

Thicknesses of B_4C thin film layers were measured by Filmetrics F20 tool and were measured as approximately 15 nm, 11 nm, 112 nm and 215 nm on glass, PET, Si and copper foil respectively. The differences in the thicknesses have been formed due to the distance between anode and substrate. The values of refractive index (n) were measured Cauchy dispersive model where thin films are transparent. Figure 1(c) shows the refractive index (n) versus to the wavelength graph. According to Figure 1 (c) refractive indices of B_4C/glass and B_4C/PET thin films were measured 1.7 and 3.29 at 550 nm respectively. Obtained refractive index values is good agreement with literature [2]. Also, as seen in Figure 1(c), the refractive indices of B_4C thin films decrease with the increasing wavelength which is known as a normal dispersion. It is well know that the refractive index changed directly proportional to the thickness of the produced thin film and substrate. However, surface reflectivity of B_4C thin films were measured simultaneously and illustrated in Figure 1(c). According to the results of the measurements, especially B_4C/copper foil thin film has high reflectance (53%) at 550 nm unlike the others. The reflectance of B_4C/glass thin film decreased continuously with the increasing wavelength over the whole wavelength range from 400 to 1000 nm and were measured 4% at 550 nm.



(a)



(b)

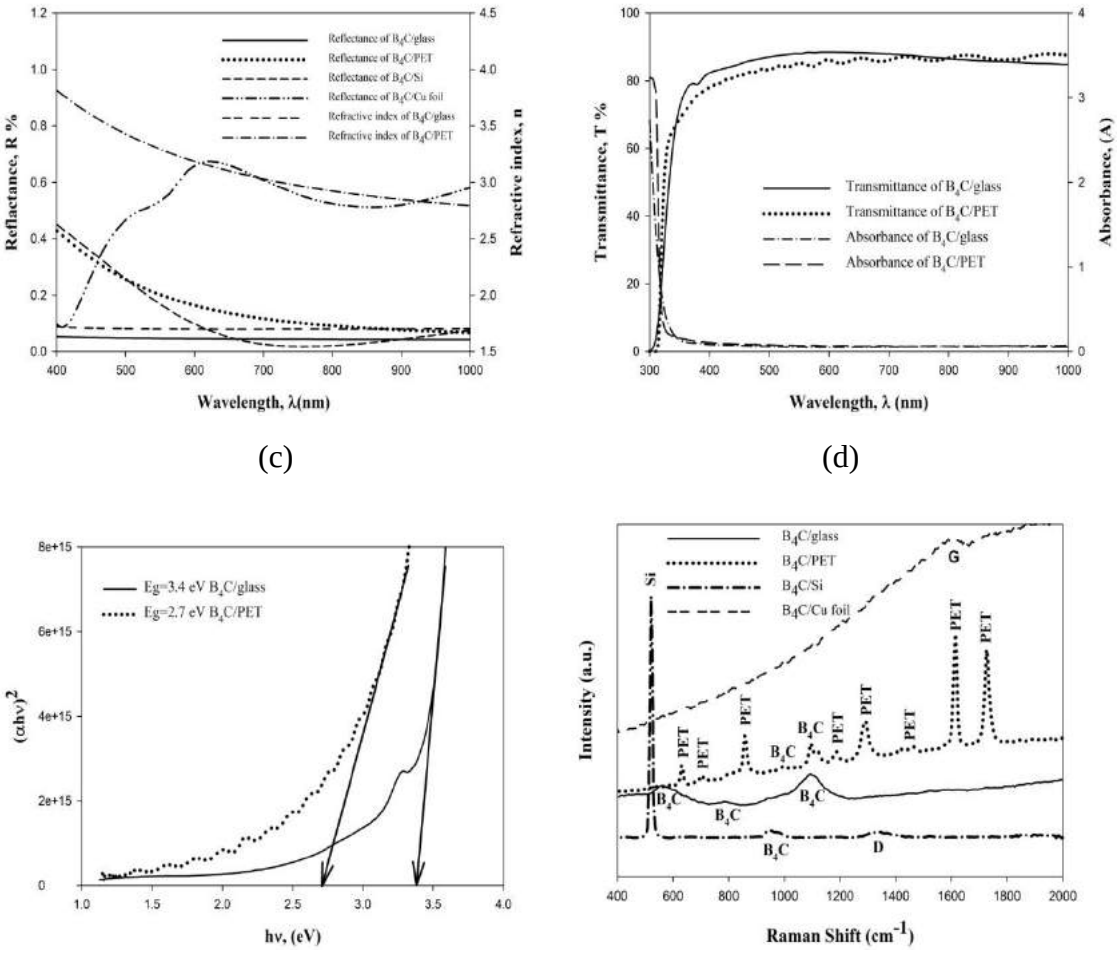


Figure 1. Structural, optical and chemical properties of B_4C thin films (a, b) XRD graphs (c) graph of reflectance and refractive index, (d) transmittance and absorbance, (e) band gap, (f) Raman spectra.

The optical transmittance and absorbance of the B_4C thin films were measured in the wavelength range of 300–1100 nm by using an Unico UV–Vis spectrophotometer. The optical measurements for B_4C thin films were executed in the room temperature condition. These graphs are seen in Figure 1 (d). The average transmittance values of the films were obtained as 88 and 85% B_4C/glass, B_4C/PET respectively. These results demonstrate the higher transparency of B_4C thin films. In the same way, B_4C thin films show low absorption in the visible and infrared regions. The absorbance spectra of the B_4C thin films showed similar behavior. At about 310- 316 nm wavelength range refers to the fundamental absorption region for B_4C thin films.

The band gap energy of materials gives more information about its electrical and optical properties. The optical band gap energy (E_g) is determined from absorbance spectrum. Figure 1(e) shows the Tauc plot of $(\alpha h\upsilon)^2$ vs. $h\upsilon$ which gives direct optical band gap energy. The direct band gap energy of thin films were calculated approximately 3.4 eV and 2.7 eV for B_4C/glass and B_4C/PET respectively. These obtained values are good agreement with References [2, 43].

Raman spectroscopy not only gives valuable information about the chemistry but also provides about bonding types by means of rotation and vibration modes in the films. Raman

analyses of B_4C thin films were performed on a Renishaw inVia spectrometer using 532 nm laser (2.33 eV) excitation source which provides most preferred, a fast, high-throughput and nondestructive method. In Figure 1(f), Raman spectra of the B_4C thin films are seen. According to Figure 1(f) position of B_4C peaks were found at 561, 782, 1095 cm^{-1} respectively for B_4C/glass thin film and observed peaks were characteristic raman peaks of B_4C [44, 45]. For B_4C/PET thin film, the position of B_4C peaks found at 989, 1095 cm^{-1} respectively. In the same way, peaks of background of the PET substrate appeared at around 630, 704, 856, 1187, 1289, 1417, 1463, 1615, 1726 cm^{-1}. However, Raman peaks of B_4C/Si were labelled as silicon, B_4C and D band peaks which lies at around 521, 940 and 1346 cm^{-1} respectively. Appearance of D (disorder) band shows formation of some crystal defects. Therefore, we can conclude that there are structural defects in B_4C/Si thin film in this stage. It could be seen that only a peak of G (graphite) band vibration appeared at 1589 cm^{-1} for B_4C/copper foil. G peak is related to a stretching mode of two sp^2 bonded carbon atoms [46, 47].

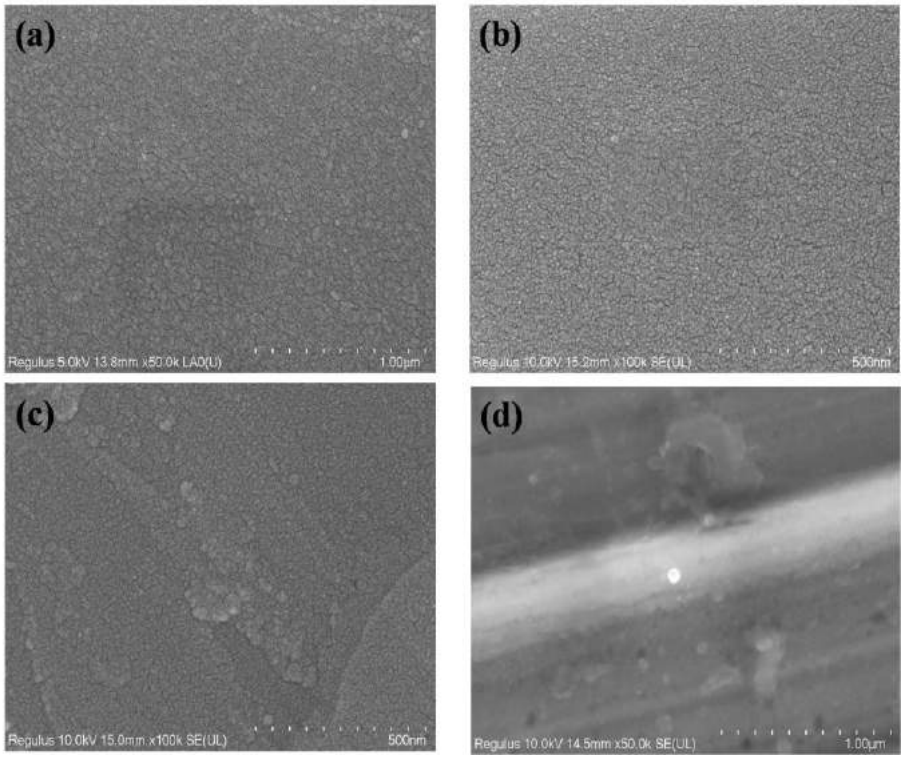


Figure 2. FESEM and 3D-AFM images of B_4C thin films deposited on glass (a), PET (b), Si (c), copper foil (d) substrates.

The surface properties of the B_4C thin films were investigated using Field emission scanning electron microscopy (FESEM). CarlZeiss Supra 55 model FESEM microscopy of B_4C thin films was used for the surface imaging analysis at 50 kx and 100 kx magnifications, respectively. Obtained images are shown in Figure 2 (a-d). As seen in the Figure 2(a-d), surface morphologies of B_4C thin films are compact, smooth and exhibit uniform distributions. However, it can be seen that effect of substrates in the FESEM image. While grains of dimensions in the B_4C/glass and B_4C/PET thin films were observed very small, in the B_4C/Si and B_4C/Cu foil thin films were observed regionally agglomeration.

CONCLUSIONS

In conclusion, B_4C thin films were deposited on four different substrates by using TVA technique. These substrates were glass, semi-crystalline PET, silicon wafer and copper foil. XRD measurements demonstrated that deposited B_4C thin films were polycrystalline form. In the B_4C/glass thin film was observed the lowest reflection and refractive index properties of

B_4C thin films were found good values because of the smooth, uniform, homogenous surfaces. Also, band gap of B_4C/glass and B_4C/PET thin films were calculated as 3.4 and 2.7 eV respectively. The average transmittance values of the films were obtained as 88 and 85% B_4C/glass, B_4C/PET respectively. These results demonstrate the higher transparency of B_4C thin films. From the FESEM surface analyses indicated that in the B_4C thin films were crystalline with uniform dimension crystals. Also, it is also seen that the B_4C thin film surfaces are dense, homogeneous and continuous without cracks or holes. Raman spectroscopy offers analysis of carbon researches. B_4C, D band and G band peaks in the Raman spectra indicated the presence of both B_4C and disordered carbon and graphite in the produced B_4C thin films. After all investigations, produced of B_4C thin films by using TVA technique results may be promising material for practical application.

REFERENCES

[1] Widom M., Huhn W. P., Prediction of orientational phase transition in boron carbide Solid State Sci. 14 1648-1652, 2012

[2] Bute A., Jena S., Bhattacharya S., Kumar N., Chand N., Keskar N,. Sinha S., Composition dependent microstructure and optical properties of boron carbide (BxC) thin films deposited by radio frequency-plasma enhanced chemical vapour deposition technique Mater. Res. Bull. 109 175–182, 2019

[3] Chen R., Su L., Qi J., Shi Q., Shi Y., Liao Z., Lu T., Effect of deposition time on the growth mode and stoichiometric of amorphous boron carbide thin films deposited by electron beam evaporation Ceram. Int. 44 17298-17304, 2018

[4] Han Z., Li G., Tian J., Gu M., Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films Mat. Lett. 57 899– 903, 2002

[5] Fathi A., Ehsani N., Rashidzadeh M., Baharvandi H., Rahimnejad A., Synthesis of boron carbide nano particles using polyvinyl alcohol and boric acid Ceram. – Silikáty 56 32-35, 2012.

[6] Zhou L., Gao J., Liu Y., Liang J., Javid M., Shah A., Dong X., Yu H., Quan X., Template Synthesis of Novel Monolayer B4C Ultrathin Film Ceram. Int. 45 2909-2916, 2019

[7] Thévenot F., Boron carbide—A Comprehensive Review J. Eur. Ceram. Soc. 6 205-225, 1990

[8] Domnich V., Reynaud S., Haber R. A., Chhowalla M., Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress J. Am. Ceram. Soc. 94 3605–3628, 2011

[9] Medvedovski E., Sarkar P., Indentation Testing of Armor Ceramics, in 28th International Conference on Advanced Ceramics and Composites A: Ceramic Engineering and Science Proceedings 25-30 January, 2004, E. Lara-Curzio and M.J. Readey, Editors The Am. Ceram. Soc: Westerville, Ohio, USA. pp. 589-596, 2004

[10] Fanchini G., Niesz D.E., Haber R.A., McCauley J.W., Chhowalla M., Root Causes of he Performance of Boron Carbide Under Stress, in Advances in Ceramic Armor II: A Collection of Papers Presented at the 30th International Conference on Advanced Ceramics and Composites January 22-27, 2006, L.P. Franks, Editor. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA. pp. 179-188, 2006

[11] Sinha A., Mahata T., Sharma B.P., Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid-citric acid gel precursor J. Nuc. Mat. 301 165-169, 2001

[12] Yanase I., Ogawara R., Kobayashi H., Sythesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor Mater. Lett. 63 91-93, 2009

[13] Gao F., Klug D.D., Theoretical study of new superhard materials: B4C3 J. Appl. Phys. 102 1-5, 2007

[14] Bao R.. Chrisey D.B., Chemical states of carbon in amorphous boron carbide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering Thin Solid Films 519 164-168, 2010

[15] Behera S., Wilks J., Dowben P.A., Sky Driver M., Caruso A.N., Kelber J.A., Photo-induced site-specific nitridation of plasma-deposited B10C2Hx films: A new pathway toward post-deposition doping of semiconducting boron carbides Surf. Sci. 604 L51-L54, 2010

[16] Ahn H.S., Cuong P.D., Shin K.-H., Lee K.-S., Tribological behavior of sputtered boron carbide coatings and the influence of processing gas Wear 259 807-813, 2005

[17] Paquette M. M., Li W., Sky Driver M., Karki S., Caruso A.N., Oyler N.A., The local physical structure of amorphous hydrogenated boron carbide: insights from magic angle spinning solid-state NMR spectroscopy J. Phys.-Condens. Matter. 23 435002, 2011

[18] Bute A., Jagannath, Kar R., Chopade S.S., Desai S.S., Deo M.N., Rao P., Chand N., Kumar S., Singh K., Patil D.S., Sinha S., Effect of self-bias on the elemental composition and neutron absorption of boron carbide films deposited by RF plasma enhanced CVD Mater. Chem. Phys. 182 62-71, 2016

[19] Suri A.K., Subramanian C., Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Synthesis and consolidation of boron carbide: a review Int. Mater. Rev. 55 4-40, 2010

[20] Kosinova M.L., Rumyantsev Y.M., Golubenko A.N., Fainer N.I., Ayupov B.M., Dolgovesova I.P., Kolesov B.A., Kaichev V.V., Kuznetsov F.A., Chemical composition of boron carbonitride films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylamineborane Inorg. Mater. 39 366-373, 2003

[21] Postel O.B., Heberlein J.V.R., Deposition of boron carbide thin film by supersonic plasma jet CVD with secondary discharge Surf. Coat. Tech., 108 247-252, 1998

[22] Postel O.B., Heberlein J.V.R., Boron carbide thin film deposition using supersonic plasma jet with substrate biasing Diamond and Related Mater. 8 1878-1884, 1999

[23] Conde O., Silvestre A.J., Oliveira J.C., Inflence of carbon content on the crystallographic structure of boron carbide films Surf. Coat. Tech., 125 141-146, 2000

[24] Oliveira J.C., Conde O., Deposition of boron carbide by laser CVD: A comparison with thermodynamic predicitions, Thin Solid Films 307 29-37, 1997

[25] Monteir, O.R., Delplancke-Ogletree M.P., Klepper C.C., Boron carbide coatings prepared by cathodic arc deposition J. Mater. Sci. 38 3117- 3120, 2003

[26] Suematsu H., Kitajima K., Suzuki T., Jiang W., Yatsui K., Kurashima K., Bando Y., Preparation of polycrystalline boron carbide thin films at room temperature by pulsed ion-beam evaporation Appl. Phys. Lett. 80 1153-1155, 2002

[27] Aoqui S., Miyata H., Ohshima T., Ikegami T., Ebihara K., Preparation of boron carbide thin film by KrF excimer laser depositon process Thin Solid Films, 407 126-131, 2002

[28] Kokai F., Taniwaski M., Ishihara M., Koga Y., Effect of laser fluence on the deposition and hardness of boron carbide thin films Appl. Phys. A. 74 533-536, 2002

[29] Zeng Y., Ding C., Lee S.W., Young's modulus and residual stress of plasma-sprayed boron carbide coatings J. Eur. Ceram. Soc. 21 87-91, 2001

[30] Greuner H., Balden M., Boeswirt, B., Bolt H., Gadow R., Grigull P., Hofmann G., Huber T., Kasparek W., Kumric H., Lindig S., Matern G., Mayer M., Neu R., Renner H., Roth J., Riegert- Escribano M., Simon-Weidner J., Wacker R., Evaluation of vacuum plasma-sprayed boron carbide protection for the stainless steel first wall of WENDELSTEIN 7-X, J. Nuc. Mater. 849 329–333, 2004

[31] Kitamura J., Usuba S., Kakudate Y., Yokoi H., Yamamoto K., Tanaka A., Fujiwara S., Formation of boron carbide coating by electromagnetically accelerated plasma spraying Surf. Coat. Tech. 169 –170 324-327, 2003

[32] Zhou M.J., Wong S.F., Ong C.W., Quan L., Microstructure and mechanical properties of B4C films deposited by ion beam sputtering Thin Solid Films 516 336-339, 2007

[33] Lousa A., Martinez E., Esteve J., Pascual E., Effect of ion bombardment on the properties of B4C thin films deposited by RF sputtering Thin Solid Films 355-356 210-213, 1999

[34] Lattemann M., Ulrich S., Investigation of structure and mechanical properties of magnetron sputtered monolayer and multilayer coatings in the ternary system Si-B-C Surf. Coat. Tech. 201 5564- 5569, 2007

[35] Guruz M.U., Dravid V.P., Chung Y.W., Synthesis and characterization of single and multilayer boron nitride and boron carbide thin films grown by magnetron sputtering of boron carbide Thin Solid Films 414 129-135, 2002

[36] Jacobsohn L.G., Nastasi M., Sputter-deposited boron carbide films: Structural and mechanical characterization Surf. Coat. Tech. 200 1472-1475, 2005

[37] Pat Suat., Özen Soner., Korkmaz Ş., A Rapid Method for Deposition of Sn-Doped GaN Thin Films on Glass and Polyethylene Terephthalate Substrates J. Electr. Mater. 47 167-172, 2018

[38] Musaoğlu C., Pat S., Özen S., Mohammadigharehbagh R., Korkmaz Ş., Investigation of the microstructural, surface and optical properties of nano-layer MoxSy thin film deposited by thermionic vacuum arc Mater. Res. Exp. 6, 036411, 2018.

[39] Özgür M., Pat S., Mohammadigharehbagh R., Musaoğlu C., Demirkol Uğur., Elmas S., Özen S., Korkmaz Ş., Al doped ZnO thin film deposition by thermionic vacuum arc J. Mater. Sci. :Mater. in Electr. 30 624-630, 2019

[40] Özgür M., Pat Suat., Mohammadigharehbagh R., Musaoğlu C., Demirkol U., Elmas S., Özen S., Korkmaz Ş., Sn doped ZnO thin film deposition using thermionic vacuum arc technique J. Alloys. Comp. 774 1017-1023, 2019

[41] Elmas S., Pat S., Mohammadigharehbagh R., Musaoğlu C., Özgür M., Demirkol U., Özen S., Korkmaz Ş., Determination of physical properties of graphene doped ZnO (ZnO: Gr) nanocomposite thin films deposited by a thermionic vacuum arc technique Physica B: Condens. Matter. 557 27-33, 2019

[42] Demirkol U., Pat S., Mohammadigharehbagh R., Musaoğlu C., Özgür M., Elmas S., Özen S., Korkmaz Ş., Investigation of the substrate effect for Zr doped ZnO thin film deposition by thermionic vacuum arc technique J. Mater. Sci. :Mater. in Electr. 29 18098–18104, 2018

[43] Ronning C., Schwen D., Eyhusen S., Vetter U., Hofsass H., Ion beamsynthesis of boron carbide thin films Surf. Coat. Techn. 158 –159 382–387, 2002

[44] Wang C., Yang Y., Chung Y-W., Zhang Y., Ouyang S., Xiao Z., Song K., Li P., Microstructure, Hardness and Toughness of Boron Carbide Thin Films Deposited by Pulse dc Magnetron Sputtering Ceram. Int. 42 6342-6346, 2016

[45] Li-Hong B., Chen L., Yuan T., Ji-Fa T., Chao H., Xing-Jun W., Cheng-Min S., Hong-Jun G., Synthesis and photoluminescence property of boron carbide nanowires Chinese Phys. B 17 4585- 4591, 2008

[46] Kulikovsky V., Vorlicek V., Ctvrtlik R., Bohac P., Jastrabik L., Lapsanska H., Effect of air annealing on mechanical properties and structure of amorphous B_4C films Surf. Coat. Techn. 205 4052–4057, 2011

[47] Bao R., Chrisey D.B., Chemical states of carbon in amorphous boron carbide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering Thin Solid Films 519 164–168, 2010

BORLANMIŞ 304L ÇELİĞİNİN ÇEŞİTLİ GAMA VE NÖTRON KAYNAKLARINA KARŞI RADYASYON ZIRHLAMA ÖZELLİKLERİ

Şule OCAK ARAZ[1] , Salih Uğur BAYCA[1]

[1] Kırıkkale Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü / Kırıkkale, TÜRKİYE

suleocak@kku.edu.tr, salihbayca@gmail.com

ÖZET

Bu çalışmada, toz borlama ajanı olarak Baybora-1 kullanılarak 950 ºC de 4 saat katı borlama ısıl işlem yöntemi uygulanarak AISI 304L austenitik paslanmaz çelik yüzeyi, borür tabaka ile kaplanmıştır. Bor tabaka kalınlığının ölçülmesinde SEM, oluşan bor bileşikleri (FeB, Fe_2B) XRD cihazı ile belirlenmiştir. Borür tabaka kalınlığı ortalama 32µm olduğu tespit edilmiştir. Borlanan çeliğin Ba-133, Am-241, Eu-154, Cs-137 ve Co-60 radyoizotop kaynakları karşında gama radyasyon zayıflatma kabiliyeti ve Am-241/Be nötron kaynağına karşı toplam makroskopik kesit alanı ölçülmüştür. Böylece borlu AISI 304L çeliğinin radyasyon zırhlamadaki önemi ve etkisi tespit edilmiştir. Elde edilen verilere göre borlanmış çeliğin nükleer santrallerde nötron tutuculuk özelliğinin çok daha önemli ve baskın rol oynadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: AISI 304L, Katı Borlama, Gama, Nötron, Zırhlama

ABSTRACT

In this study, AISI 304L austenitic stainless steel surface is coated with boride layer by solid boronizing heat treatment using of Baybora-1 powders boride agent at 950 ºC for 4 hours. Thickness of boride layer was measured by SEM and the presence of boron compounds (FeB, Fe_2B) were determined by XRD. Layer thickness was obtained average 32µm. The total macroscopic cross-sectional area against the Am-241 / Be neutron source and the ability to attenuate the gamma radiation for Ba-133, Am-241, Eu-154, Cs-137 and Co-60 radioisotope sources of the boronized steel was investigated. Thus, the importance and effect of boron AISI 304L steel in radiation shielding has been determined. According to the data obtained, it has been observed that borided steel has a more important and dominant role in nuclear power plants.

Keywords: AISI 304L, Solid Borinizing, Gamma, Neutron, Shielding

GİRİŞ

Borlama yöntemi, bor atomlarının termal difüzyon ile malzeme yüzeyinin borür tabaka ile kaplanmasını sağlayan termo-kimyasal yüzey ısıl işlemidir (Genel, 2006). Katı, sıvı, macun, gaz, plazma elektrolik olarak çeşitli borlama yöntemleri bulunmaktadır (Balusamy, 2013). Borlama ile çelik yüzeylerde; yüksek sertlik, ideal oksidasyon direnci, yüksek korozyon ve

aşınma direnci göstermesi sebebiyle, yüzey dayanımı yüksek parçalar üretilerek, uzun ömürlü ve düşük maliyetli ürünler üretilebilir (Bindal ve Üçışık, 1999).

Paslanmaz çelikler, iyi mikroyapı ve mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle çok geniş uygulama alanına sahiptir. Petro- kimya ve nükleer santraller de kontrol çubukları, arıtma kolonu, ısı değiştirici, kazan ve depolama tankı olarak paslanmaz çelikler kullanılır. Buharlı ısı değiştirici kabuğu ve reaktör çekirdeğinin son-zırh olarak ise 304L paslanmaz çeliği kullanılmaktadır (Singh, 2015).

Nötr radyasyonlar (X- ışınları, gama(γ) ışınları, nötron) zırhlama malzemelerinin etkisinin ortaya çıkarılmasında daima ön planda olmuştur. Bor, yüksek soğurma kesit alanına sahip olması sebebiyle nötron zırhlama/uzaklaştırma'da kullanılır. Bor bileşikleri veya borlu alaşımlar ise reaktörlerde kapama veya güç üretim sistemlerinde kullanılmaktadırlar. Nötron soğurucu malzemeler, γ- ışınlarına maruz bırakıldıkları için borlu alaşımların γ- ışınları ile etkileşimlerini incelemek son derece önemlidir (Singh, 2015). Borlama, malzemelerin radyasyon zırhlama özelliklerini geliştirmek için alternatif yöntemlerden biridir. Ayrıca uygulama alanlarının da genişlemesini sağlayabilir. Örneğin nükleer santrallerde korozyon direnci yüksek çeliklerin tercih edildiği yakıt zarfı olarak tercih edilebilir. İzolasyon amacıyla kullanılan %1 bor ihtiva eden çelik, diğer paslanmaz çeliklere oranla 15 kat daha fazla nötron absorpsiyon kesitine sahiptir. Suyun 300 °C sıcaklıktaki haline dahi dayanıklıdır (Cr-Ni çelikleri). Bu çeliğin kullanılması reaktör inşaatlarında maliyetleri yüksek oranda azaltır (Çeçen, 1968).

Gama Işını Lineer zayıflatma Katsayısının Ölçümü

Gama lineer zayıflatma katsayılarının ölçümünde Eşitlik 1'de verilen Beer Lambert formülü yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \qquad (1)$$

Burada;

I_0 : Numuneye gelen gama ışını şiddetini,
I(x) : Numuneden geçen gama ışını şiddetini
μ : Numunenin lineer zayıflatma katsayısını,
x : Numune kalınlığını,

ifade etmektedir.
Kütle zayıflatma (soğurma) katsayısı (μ_m) ise numunenin lineer zayıflatma katsayısının yoğunluğuna oranıdır.

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \qquad (2)$$

Eşitlik 2 formülü ile elde edilir.

Yavaş Nötron Makroskopik Tesir Kesit Ölçümü

Yavaş nötron makroskopik tesir kesiti ölçümünde, bir hedef, makroskopik nötron tesir kesitine bağlı olarak nötronları soğurur. Hedefe gelen nötronlar,

$$N(x) = N_0 exp(-\Sigma_t x) \qquad (3)$$

eşitlik 3 göre soğurulur. Burada Σ_t toplam makroskopik tesir kesiti ve x malzemenin kalınlığıdır. N_0 hedef yokken kaydedilen nötron demetini yansıtır.

$$\Sigma_t = \Sigma_a + \Sigma_s \qquad (4)$$

eşitlik 4 ile verilir. Burada Σ_a soğurma makroskopik tesir kesiti ve Σ_s saçılma makroskopik tesir kesitidir. Toplam makroskopik tesir kesiti ise;

$$\Sigma_t = -\frac{1}{x} ln \frac{N(x)}{N_0} \qquad (5)$$

eşitlik 5 ile verilir (Knoll, 2002).

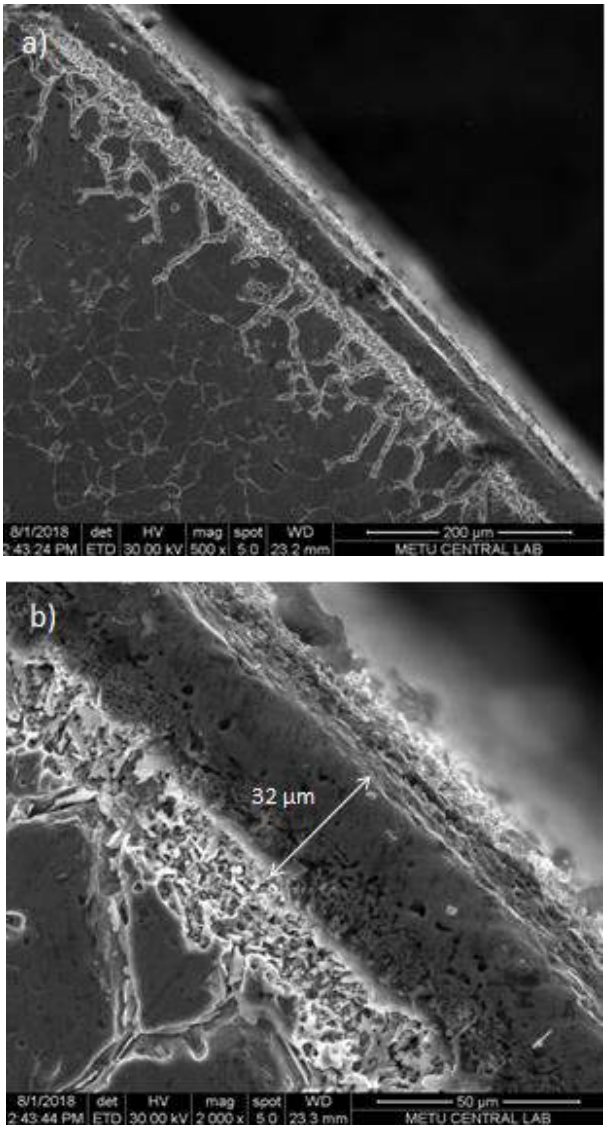
Bu çalışmada, düşük karbonlu AISI 304L paslanmaz çeliğine basit ve kolay bir yöntem olan katı borlama işlemi uygulanarak, çelik yüzeyinde bor içerikli bir tabaka oluşturulmuştur. Borlu malzemenin radyasyon zırhlama kabiliyeti ve nötron tutuculuğu incelenmiştir. Böylece nükleer santrallerde atık depolama kaplarında, yakıt deposu- havuz gömleklerinde kullanılan 304L çeliğinin, borlama işlemi ile radyasyon zırhlama özellikleri artırılarak teknolojideki uygulama alanlarının genişletilmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

YÖNTEMLER

AISI 304L çeliğinin kimyasal bileşimi (% ağırlıkça), % 0.02 C, %7.75 Ni, % 18.5 Cr, %1,3Mn, Fe (denge) Optik Emisyon Metal Analiz Spektrometresi ile belirlenmiştir. Katı borlama işleminde, Baybora-1 (Bayca, 2018) toz borlama ajanı kullanarak 950 ºC de 4 saat katı borlama ısıl işlemi uygulanmıştır. İşlem sonrasında yüzeyde oluşan borür tabaka QUANTA 400F Field Emission SEM ve cihaz yazılımında (Measurement Scaler) mevcut ölçüm programı kullanılarak borür tabaka kalınlığı tespit edilmiştir. Borlu tabakada oluşan inter-metalik fazlar Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı ile CuKα hedef kullanılarak (λ_{Cu}=0.1540 nm) $20^o \leq 2\Theta \leq 90^o$ tarama aralığında, 1 derece/dak. tarama hızında, şiddet-2Θ kırınım açısı eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen veriler ASTM standartlarına göre yorumlanmıştır. Am-241, Ba-133, Cs-137, Co-60 kaynaklarının yaklaşık 60-1332 KeV foton enerji aralığında lineer zayıflatma katsayıları HPGe dedektörlü gama spektrometresi, nötron makroskopik tesir kesit ölçümünde ise 740 GBq (20 Ci) Am-241/Be nötron kaynağı kullanılmıştır.

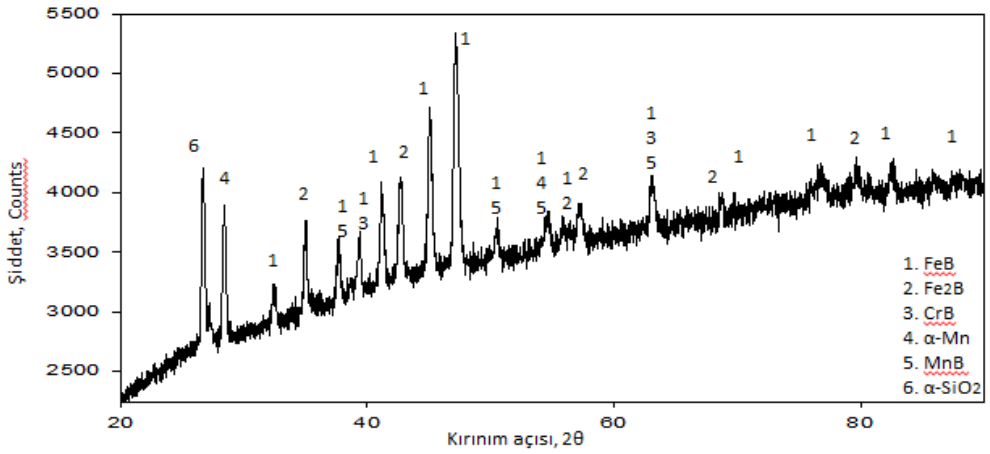
BULGULAR VE TARTIŞMA

Borlanmış AISI 304L çeliğinin SEM analizi sonucunda, borür tabaka kalınlığı 32µm ve testere dişli görünüm yerine düz ve daha sıkı bir yapı meydana geldiği tespit edilmiştir (Şekil1). İncelenen malzemede yüksek miktarda Cr elementi bulunmasından dolayı, matris malzemenin austenite tane sınırlarında bor difüzyonunu zorlaştırması ile düz bir bor tabakası oluşturmasına sebep olmaktadır. Borür tabakasının düz veya testere dişi görünümlü olması, matris malzemedeki alaşım elementlerinden ve konsantrasyonlarından kaynaklı olduğu belirtilmiştir (Günen, 2015; Kayali, 2012; Günen, 2014; Balusamy, 2013).



Şekil 1. Borlanmış 304L çeliğinin SEM görüntüleri a) 200µm b) 50 µm

XRD analizi ile bor elementi FeB ve Fe_2B fazları dışında Cr ve Mn alaşım elementleri ile de bileşikler oluşturduğu belirlenmiştir. FeB ve Fe_2B fazları baskın olarak bulunurken çok az miktarlarda CrB, α-Mn, MnB, α-SiO_2 fazları oluşmuştur.



Şekil 2. 4 saat borlama yapılan AISI 304L çeliğinin XRD analizi

Borlu AISI 304L çeliğinin farklı gama kaynaklarına karşı (53-1330 keV foton enerji aralığı) lineer zayıflatma katsayıları (μ) ve kütle zayıflatma katsayıları (μ_m) hesaplanmıştır (Tablo 1). Tablodan anlaşılacağı gibi, gelen foton enerjilerine bağlı μ ve μ_m'ler foton enerjisi büyüdükçe azalmıştır. Akkurt ve ark.(2011), AISI 316L paslanmış çeliğini 937 ^oC'de 4 saat katı borlama işlemi yaparak gama ışınlarına karşı zırhlama ve magnetik özelliklerini incelemişlerdir. Borlu ve borlanmamış çeliklerin gama radyasyon soğurma özelliklerini incelediklerinde borlu 316L çeliğin aynı enerjilerdeki lineer zayıflatma katsayısını artırdığını belirtmişlerdir.

Tablo 1. Borlanmış 304L çeliğinin farklı enerji kaynaklarına karşı Lineer ve Kütle Zayıflatma Katsayısıları

E_γ (keV)/İzotop	**Kalınlık= 4mm, Yoğunluk (ρ)=7,90 g/cm^3**	
	Lineer Zayıflatma Katsayısı, μ (cm^{-1})	Kütle Zayıflatma Katsayısı, μ_m (cm^2/g)
53,16 (Ba-133)	11,795	1,493
59,54 (Am-241)	8,649	1,094
81,00 (Ba-133)	4,083	0,516
123,10 (Eu-154)	1,829	0,231
276,40 (Ba-133)	0,895	0,113
302,85 (Ba-133)	0,868	0,109
356,02 (Ba-133)	0,748	0,094
383,85 (Ba-133)	0,732	0,092
591,70 (Eu-154)	0,550	0,069
661,62 (Cs-137)	0,566	0,071
723,30 (Eu-154)	0,554	0,070
873,20 (Eu-154)	0,493	0,062
996,30 (Eu-154)	0,486	0,061
1004,80 (Eu-154)	0,447	0,056
1173,23 (Co-60)	0,432	0,054
1274,80 (Eu-154)	0,408	0,051
1332,51 (Co-60)	0,397	0,050

Borlu AISI 304L çeliğinin (kalınlık= 4mm, Yoğunluk (ρ)=7,90 g/cm^3) yavaş nötron makroskopik tesir kesit değeri 1,242 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Sing ve Badiger (2014), 304L çeliğinin hızlı nötron tesir kesit değerini 0,1694 cm^{-1} olarak hesaplamışlardır. Böylece katı borlama işleminin nötron tutuculuk özelliğini arttırdığını ve nükleer reaktör kaplarında daha güvenli kullanılabileceğini söyleyebiliriz.

SONUÇLAR

Borlu AISI 304L paslanmaz çeliğinin çeşitli gamma kaynakları karşındaki gama lineer ve kütle zayıflatma katsayıları ile yavaş nötron makroskopik tesir kesit değeri inceleme neticesinde;

- Katı borlama işleminde Baybora-1 toz borlama ajanı ile incelenen çeliğin zırhlama özellikleri ilk kez bu çalışmada kullanılarak araştırılmıştır.
- Numune yüzeyinde oluşan borür tabaka kalınlığı 32µm olarak ölçülmüştür.
- Nötron makroskopik tesir kesiti hesaplamalarında nükleer tutuculuk özelliğinin, gama ışınına karşı zırhlama özelliğinin çok daha önemli ve baskın rol oynadığı, sonuçlar üzerindeki etkisinin daha büyük olduğu görülmüştür.
- Nötron tutuculuğu ve radyasyon soğurma kapasitesi, borlanmış 304L çeliğinin normal 304L çeliğine göre nükleer santrallerde güvenliği azaltmaya yardımcı olacağını söyleyebiliriz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Referanslar

- Akkurt I., Calık A., Akyıldırım H., (2011) " The Boronizing Effect on The Radiation Shielding and Magnetization Properties of AISI 316L Austenitic Stainless Steel", Nuclear Engineering and Design, 241, 55-58
- Balusamy T., Narayan T. S. N.S., Ravichandran K., Park II S., Lee M. H., (2013) "Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on pack boronizing of AISI 304 stainless steel", Surface&Coating Technology, 232, 60-67
- Bayca S.U., (2018), Powder boronizing agent for solid boriding method (Patent pending).
- Bindal C., Ucısık A. H., (1999), "Characterization of borides formed on impurity-controlled chromium-based low alloy steels" Surface and Coating, 122, 2-3, 208-213.
- Çeçen, D., 1968, "Bor Cevherleri ve Bor' un Çağımız ve Gelecekteki Önemi", Madencilik, 8 (1), 10-18 s.
- Genel K., (2006), "Boroding Kinetics of H13 Stell", Vacuum,80, 451-457
- Gunen A., Karakaş M. S., Kurt B., Çalık A., (2014), "Corrosion Behavior of Borided AISI 304 Austenitic Stainless Stell, Anti-Corrosion Methods and Materials", 61(2), p.112
- Günen A., Kurt B., Somunkıran İ., Kanca E., Orhan N., (2015), The Physics of Metals and Metallography, 116/9 pp. 896-907
- Kayalı Y., Güneş I., Ulu S., (2012), "Diffusion Kinetics of Borided AISI 52100 and AISI 440C Steels", 86(10), pp. 1428-1434
- Knoll GF., (2002) "Radiation Detection and Measurement", University of Michigan. John Wiley & Sons Inc. New York, ABD

- Singh V. P. Baidger N. M., (2015), " γ-ray interaction characteristics for some boron containing materials", Vacuum, 113, 24-27
- Singh V. P. Baidger N. M., (2014), "Gamma ray and neutron shielding properties of some alloy materials", Annals of Nuclear Energy, 64, 301-310

Bor Kimyasalları

Boron Chemicals

BORON CARBIDE BASED CERAMIC COMPOSITES: SOME STRIKING CONTRASTS

Arun K. Chattopadhyay[1*], T. Simsek[2], M. Baris[3], and M. Bilen[3]
1. Uniformity Labs, Fremont, CA, USA; akchatto@gmail.com;
2. Marsin University, Marsin, Turkey; tncysmsk06@gmail.com;
3. Eti Maden, Ayvalı Mah, Halil Sezai Erkut, Etlik-Keçiören, Ankara; mustafabaris@etimaden.gov.tr and muratbilen@etimaden.gov.tr

ABSTRACT

Ceramic composites based on boron carbide showed improvements in strength and fracture toughness while subjecting them to conventional pressing and sintering instead of direct hot pressing. Continuing search for identifying practical means to strengthening boron carbide, Ti, Zr and Si were found to be very effective while sintering at elevated temperatures for achieving similar properties as those of direct hot-pressing methods, which are expensive and not-so-easy for complex parts.

INTRODUCTION

The use of borides and boride based alloys have been the subject of research in powder metallurgy for a long time for their specialty industrial use and particularly for the great advantages of their super high strength; yet lightweight properties. However, despite its fascinating properties and usefulness, it is found that there are some properties which limit and compromise the use of boron carbide (BC) as a structural ceramic, such as low fracture toughness, low tensile strength and problematic sintering that still need to be resolved amongst many other hindrances.

BC is a low density (2.52 g/cm^3) covalently bonded material with very high hardness (770 kg/mm^2) and melting point (2427°C). It is mainly used in the industries of lightweight ceramic armors and wear-resistant parts like blasting nozzles, grinding wheels etc., and it is also used in control rods for nuclear reactors.

In order to achieve high density BC powders, the process of sintering has always proven to be difficult, for which certain sintering aids, or additives like carbon, aluminum oxide, titanium di-boride (TB), titanium carbide (TC), silicon carbide (SC) etc. are found helpful. BC powders are typically hot-pressed at 2100-2150°C and 30–40 MPa to obtain desired densities. Hot pressing followed by sintering are also used to achieve near full density of BC. Hot pressing using hot isostatic pressing (HIP) method followed by sintering, or post-sintered HIPed, has been applied to carbon-doped BC to reach full theoretical density in order to improve flexural strength, modulus of elasticity, wear resistance etc. Pressure-less sintering of BC is often preferable in comparison to hot-pressing. Pressure-less sintering minimizes the requirement for expensive machining while making complex shapes or forms. However, to reach full theoretical density using pressure-less sintering is found rather difficult. 92-95% of theoretical density could only be achieved so far with pressure-less sintering at temperatures ranging between 2100-2250°C. Various additives were also tried to promote densification of BC using pressure-less sintering like TB, TC, SC, Si, Al_2O_3, AlF_3, W_2B_5 etc. in order to

enhance fracture toughness and other mechanical properties of boron carbide. Although many of those additives were helpful to densify BC, they also reduced the fracture strength due to excessive grain growth [1-10].

The role of selective additives for the improvement of fracture toughness in BC has been described before [1-3]. It was found that at an optimum inclusion of a specific additive, it functionally reduced the level of free carbon present in BC, which effectively improved wetting properties at the inter-particle interfaces that in turn caused strong inter-particle bonding through direct interaction between the additive metal and BC.

The purpose and significance of this paper is to review conventional industrial practices of sintering BC in relation to a common goal and objective and how to reduce the manufacturing costs without compromising quality. While reviewing various methods along with some limited studies on ensuing material properties, the results have been encouraging enough to merit further investigation on pressure-less sintering as a cost-effective method for large scale sintering of geometrically complicated large ceramic bodies.

It also goes without saying, each independent method has its own frailty to address all issues with BC. Unfortunately, research into pressure-less sintering of BC is yet to find an answer to the problem - what is really acting against the densification of BC in pressure-less sintering that cannot replace hot pressing or other techniques?

EXPERIMENTAL

In this study additives selected were in continuum of our previous studies. In our previous studies silicon (Si), titanium (Ti), and zirconium (Zr) were found to be the most effective ones at around 2% level of addition to bring about maximum strength by migrating into the BC crystal lattice. Metals as dopants in BC essentially act as binders and enable the composite to densify at a lower working pressure.

As starting materials, BC powder (~99% purity) of average particle size <5–10 μm was used for the study of metal doped BC systems. The powder blends are prepared by pick-up free tumble mixing. For the powder blends theoretical densities of each component are used to estimate the desired weight percentages of each additive. Samples for pressure-less sintering were prepared by weighing the powders to make pellets of dimensions 13x2 mm using theoretical density estimates. Uniaxial pressing at 60 MPa was employed to create green pellets. The dimensions of the pellets were subsequently measured and weighed to calculate their green density. The pellets were then sintered in a graphite element furnace at 2150 ºC, 2250 ºC and 2350°C with a fixed heating regime of 30 °C/min.

In order to compare against the hot-pressed (HP) BC, only one commercial type hot-pressed BC sample with known Ti content was used. The general properties of the sample are used as obtained. The total level of Ti impurity was approximately 1%.

SINTERING FUNDAMENTALS

There are multimode mechanisms of inter-particle diffusions that can occur during sintering. Diffusions across the grain boundary can take place from surface and lattice through plastic flow by dislocation motion, and through vapor transport. Figure 1 shows those possible ways

diffusional transport can take place. All of those transportation processes can cause two types of effects to the sintering particles. In case of diffusions that occur across the grain boundaries, and also through the dislocations during plastic flow, shrinkage can take place. Whereas, in the case of diffusion through surface, lattice or vapor, it can cause grain growth. Therefore, in multimode diffusion mechanism both shrinkage as well as growth can happen concurrently.

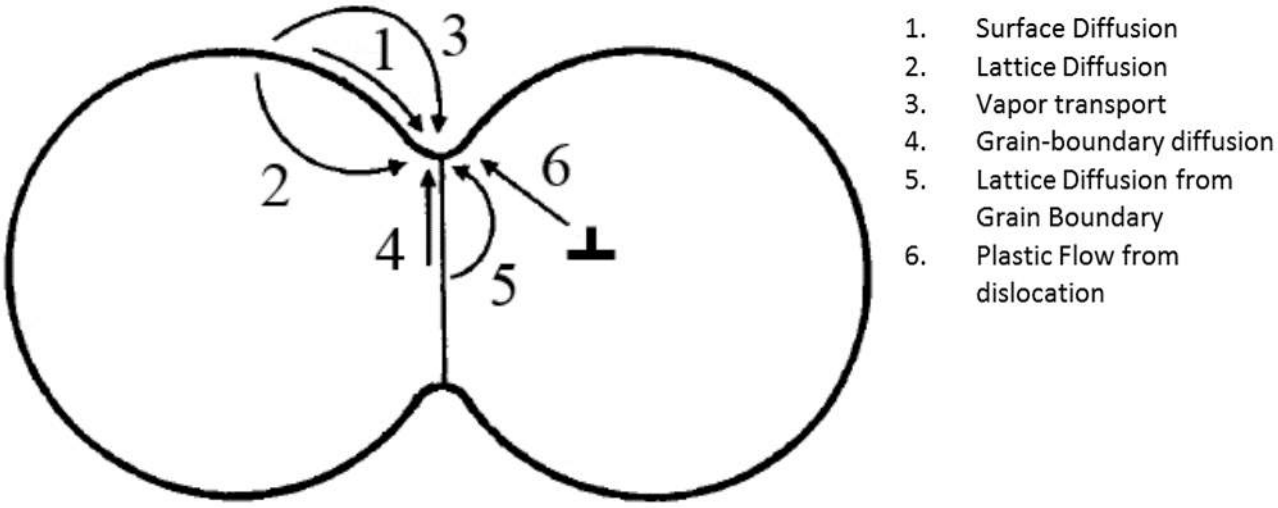


Figure 1: Sintering mechanisms of a two-particle system [6].

While viewing the sintering aspects of BC, it can be realized that many factors can work against the densification of boron carbide. From its own characteristic nature, BC's strong covalent bonding hinders self-diffusion and resists grain boundary sliding strongly. An excessive grain growth in BC is known to occur above 2250-2300 ºC, which would indicate a vapor transport route such as evaporation-condensation of BC [7, 8]. It is also suggested that the growth in BC can also happen upon sintering above 2150 ºC. Sintering above 2150 ºC can volatilize the non-stoichiometric fractions of BC that can virtually decompose BC and form graphite particles around the grain boundaries [10].

In contrast to the pressure-less sintering, hot pressing is one of the most popular ceramic processing routes due to its ability to sinter highly dense components at lower temperatures. This is achieved by the application of force via a ram that impinges a mechanical driving force acting towards a reduction in porosity. The coarsening or grain growth can be avoided by using reactive metals like Si, Ti, Zr, etc. that can convert free carbon particles [1, 2] to their respective borides or carbides avoiding grain growth.

$$Si + C = SiC \quad \text{(i)}$$

$$Ti + C + B_4C = TiC + TiB_2 \quad \text{(ii)}$$

The impinged pressure rather drives the BC particles to rearrange instead.
The ease at which hot pressing can reach near theoretical density (TD), pressure-less sintering seldom can achieve that fit.

RESULTS AND DISCUSSIONS

As it was discussed elsewhere [1-3], there are many dopants for BC reported for the improvement of the fracture property of BC; however, amongst all dopants tried, Si, Ti, and Zr are by far the most effective for changing BC's structural property through solid-state reaction during sintering. It is also to point out that the inclusion of dopants requires a small addition of ~1-3% depending upon the nature of metals used for inclusion. The improvements in flexural strength and fracture toughness in B_4C with the presence of secondary phases like TiB_2 and ZrB_2 were observed other authors as well [11-13]. The higher flexural strength is generally attributed to the enhanced density and the refined microstructure [5, 13], while the improved fracture toughness is related to the controlled addition of other phases by promoting crack deflection and associated crack bridging [14].

In this study, Figure 2 shows the densities of the sintered BC with the inclusions of additives at various addition levels. The trend in variation of sintered density at 2350 ºC was surprisingly very similar to the trends observed with the compressive strength and impact elasticity as shown in Figure 3 [1, 2]. The maximum attainable density in BC was found with Zr addition, which is approximately 97% of the theoretical density of BC. The hot-pressed sample of BC had a density of 98.5%, which suggests that with a proper selection of dopant metals and using a suitable compressive force, BC can reach very similar density as those of the hot-pressed versions.

The limited microstructure studies with the Zr-BC sample with 2.5% of Zr (Figure 4) sintered at 2350 ºC showed minimum porosity compared to BC alone, which corroborates very well with its higher density and hardness values. The visible contrast between BC and Zr-BC microstructures is the conspicuous presence of Zr phases with diminishing voids and free carbon particles, which are a very common impurity present in BC. While comparing with the highly polished and electrochemically etched hot-pressed sample of BC, secondary phases and metal inclusions can also be noticed. Most of the grain boundaries also show bright contrast, which is believed to be the result from the effect of etching at the grain boundary [15].

Recent work on strengthening BC [1, 2, 6, 16] developed some fundamental understanding on the probable functions and mechanisms of metal inclusions through controlled usage and proper selection. Incorporating inclusion materials at a higher level may not necessarily improve the strength and fracture properties of BC as such, rather in most cases they only show mixed properties of each components. The studies with 10-20% addition levels of hard metal borides of Ti, La, Ce, etc. [17, 18] to improve hardness and fracture toughness of BC, indicated that those borides stayed distinctly as two phase systems. La and Ce in particular, could not even be substituted in the BC crystal structure due to their bulkier ionic sizes, >110 pm vis-a-vis 80 pm for B [1, 2]. As the microstructures revealed, there is very little free carbon left after metallic inclusions. This may eventually cause the rearrangement of boron carbide crystals where carbon particles are mostly exhausted either to form metal borides or carbides, or to remove the oxide layers.

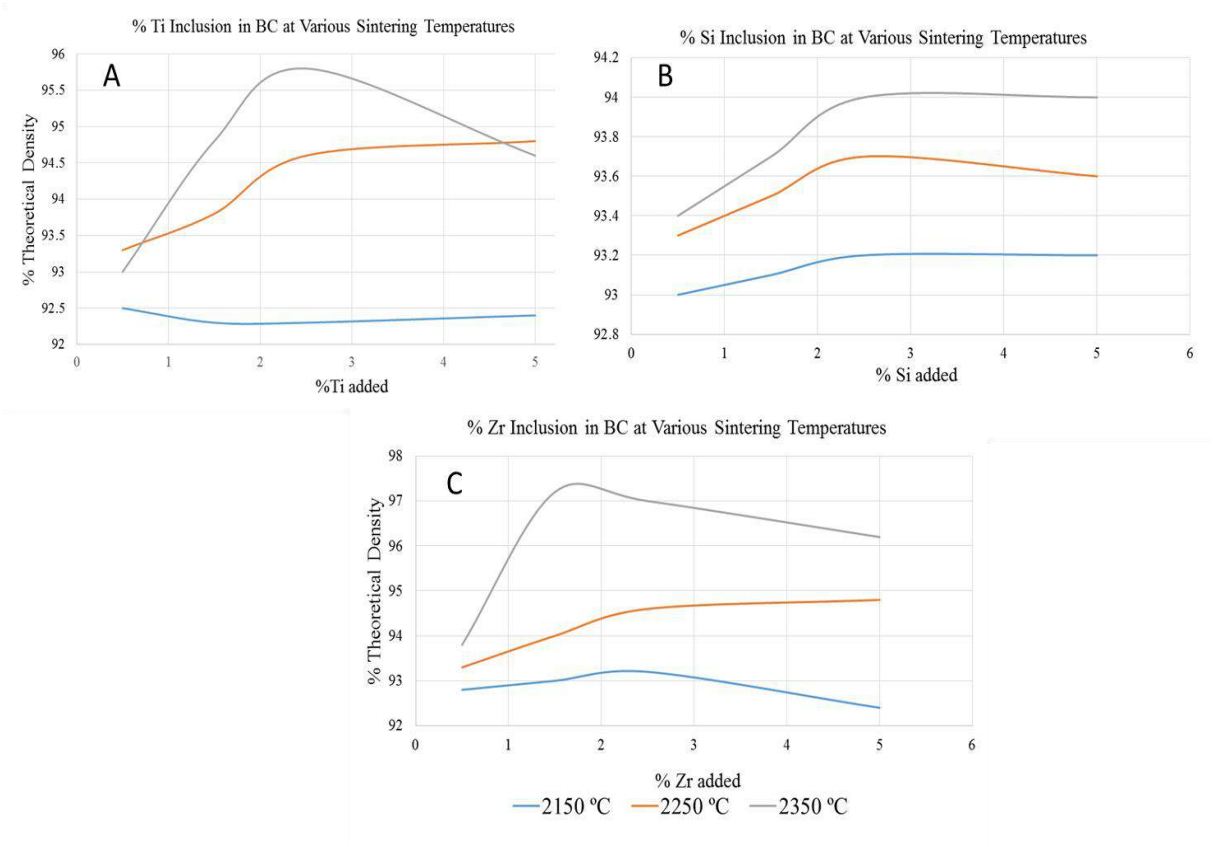


Figure 2: Density trend of BC at various levels of inclusion of Ti (A), Si (B) and Zr (C).

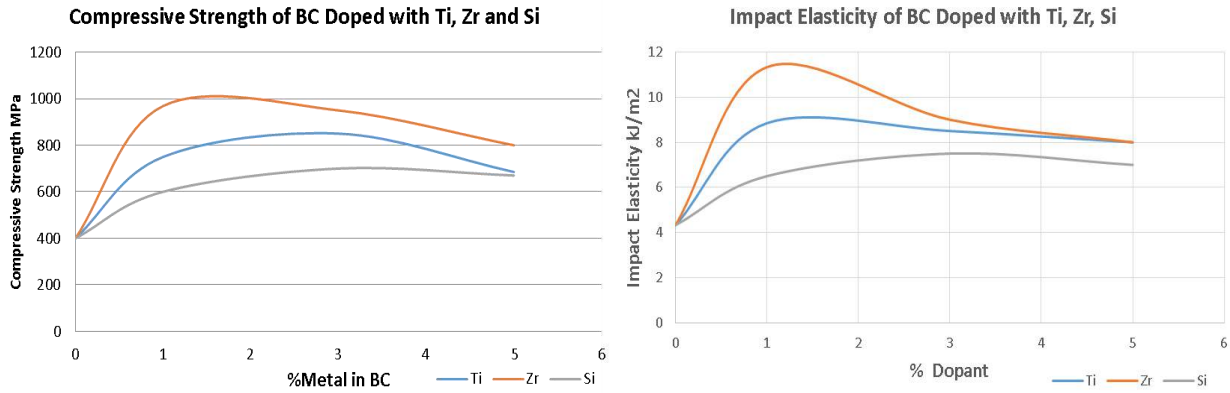


Figure 3: Compressive Strength and Impact Elasticity variations with the changes in metal inclusions in BC [1, 2].

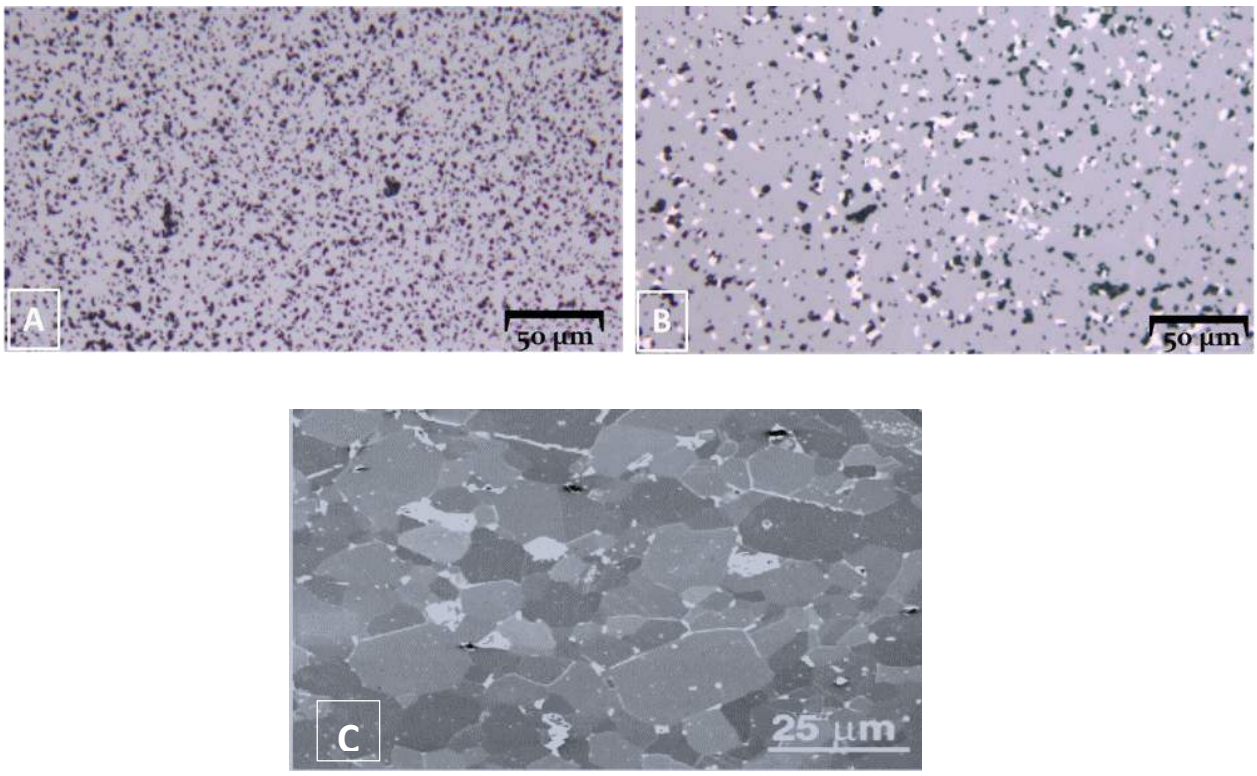


Figure 4: (A) Microstructure of boron carbide and (B) microstructure of Zr doped boron carbide sintered at 2350 ºC. (C) Highly polished and etched hot-pressed sample of boron carbide demonstrating secondary metal inclusions at the grain boundaries [15].

This explained the rise in density as the inclusions reached an optimum level of addition. This is also probably due to the fact that the densification of particles at 2350 ºC must be occurring at a higher rate in comparison to the other competing factors of growth that also occurs during sintering as explained above.

Figures 5 shows the hardness of Si, Ti and Zr impregnated BC relative to their densities. The trend of results clearly shows that, regardless of the type of inclusion, the increase in density translates to an increase in hardness.

Considering all the results, it appeared, as it was demonstrated before [1, 2], Zr is the most effective additive with respect to improving properties of BC. The mechanism to remove free carbon particles and oxide layers in BC in the presence of Zr, generates more borides and boron carbide, which also causes simultaneous substitution of Zr into the BC crystal lattice.

Along with this advantage, Zr also reached the highest density sintered compacts at 2350 ºC and produced the highest hardness compacts, the values of which were found to be much closer compared to the hot-pressed sample.

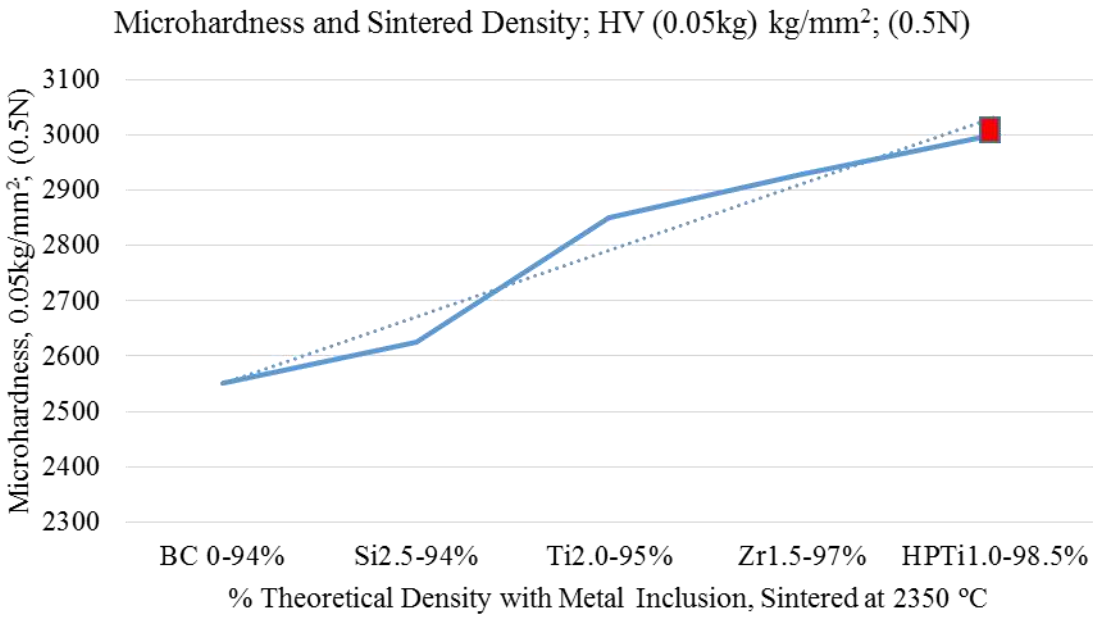


Figure 5: Microhardness of sintered boron carbide with metal inclusions with reference to hot-pressed boron carbide with 1% Ti [14].

CONCLUSIONS

In continuation to our previous investigations on the effect of Si, Ti and Zr as dopants in BC, their effect and advantages in pressure-less sintering of boron carbide were further reviewed. Pressure-less sintering of BC is very tricky. As it appeared, high temperature sintering (near melting point) with faster heating rates can be helpful to achieve similar density as that of hot-pressed BC. For pressure-less sintering, most of the published literatures dealt with the sintering temperatures around 2150-2200 ºC using relatively higher concentration of dopants. Low-temperature sintering of boron carbide with higher percentage of metal inclusions tend to produce segregated enlarged metal rich phases. Our investigation suggests, there are ample scopes to fine tune the conditions further to be able to achieve properties similar to hot-pressed BC. The use of Zr at a lower level of addition (~1.5 wt%), was found to be the most effective sintering additive to produce parts very similar in hardness and density as those of hot-pressed BC. In order to accomplish high-strength and high-density compressed parts, care must be taken in selecting the optimum weight percent of the metal inclusions [10].

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is thankful to Aditya B. Chattopadhyay for a critical read. The author is also thankful to Dr. Gokhan Yazici for his ungrudging support for the work while working for Etimine USA.

REFERENCES

1. Arun K. Chattopadhyay; Metal Powder Report, *71(2)*, 2016, pp106-111.
2. Arun K. Chattopadhyay, O. Yilmaz, M. Bilen, M. Baris, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials (MPIF), Part 7, 2015, pp. 1–12.
3. Arun K. Chattopadhyay, M. Baris, M. Bilen and T. Simsek: Presented in PowderMet 2017, Las Vegas, June 2017.
4. J.C. Viala, Mater. Res. Bull. 25 (1990) 457
5. J.C. Viala, J. Mater Sci., 28(1993), 5301.
6. L.S. Sigl, Euro Ceram Soc. 18 (1998) 1521.
7. L.S. Sigl, J. Am. Ceram Soc., 78(1995), 2374.
8. D.D. Radev, J. Alloy Compd. 196 (1993) 93, 197(1993), 87.
9. D.D. Radev Metallurgica 51(1997), 630.
10. K. Cai, C. Nan, X. Min, Mater. Sci. Eng. B67 (1999) 102–107.
11. P.S. Kislyi, B.L. Grabtchuk, 4th European Symposium on Powder Metallurgy (Grenoble, Fr), 1975.
12. L.C. De Jonghe and M.N. Rahaman. Chapter 4.1: Sintering of Ceramics, page 187. Handbook of Advanced Ceramics. Elsevier Inc., 2003.
13. S.L. Dole, S. Prochazka, and R.H. Doremus; Journal of the American Ceramic Society, 72(6):958–966, 1989.
14. H. Lee and R.F. Speyer; Journal of the American Ceramic Society, 86(9):1468–1473, 2003.
15. A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber, and T.S.R. Ch Murthy; International Materials Reviews, 55(1):4–40, 2009.
16. B. Champagne and R. Anger; J. Am. Ceram. Soc., 62, 149–53 (1979).
17. V. Jr Skorokhod and V.D. Krastic; J. Mater. Sci. Lett., 19, 237–9 (2000).
18. H.W. Kim, Y.H. Koh, and H.E. Kim, J. Mater. Res., 15, 2431–6 (2000).
19. L.S. Sigl, J. Eur. Ceram. Soc., 18, 1521–9 (1998).
20. M.W. Chen, J.W. McCauley, J.C. LaSalvia, and K.J. Hemker, J. Am. Ceram. Soc., 88 [7], 1935–1942 (2005).
21. Z.D. Kovziridze, Z. Mestvirishvili, G. Tabatadze, N.S. Nizharadze, M. Mshvildadze, E. Nikoleishvili, J. Electron. Cool. Therm. Control, 3, 43-48 (2013).
22. P. Kewu, P. Nianwen, M. Heli, C. Ren, W. Yan, Adv. Mater. Res., 1551, 482-484 (2012).
23. P. Kewu, W. Wenyuan, X. Jingyu, S. Shuchen, T. Ganfeng, Paper presented to School of Material and Metallurgy, Northeastern University Shenyang, 2014.
24. J. Evans, Thesis – Department of Material Science and Engineering, Imperial College of London, 2014.

Bor Katkılı Nanotüp Titania Sentezi ve Laktik Asit Üretimi

Murat Efgan KİBAR, Meltem YILDIZ

Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Umuttepe Yerleşkesi 41380 İzmit/Kocaeli (efgankibar@kocaeli.edu.tr, myildiz@kocaeli.edu.tr)

ÖZET

Fotoenerji absorpsiyon özelliğinden dolayı TiO_2 temelli katalizörler, reaktif oksijen türleri üretebilmektedir. TiO_2 katalizörlerinde ise geniş bant boşluğu, görünür bölgedeki indirgeme-yükseltgeme etkinliğini düşürmektedir. Bu katalitik özellik ise farklı metal ya da metal oksit katkılarla ve morfolojik farklılıklarla (nanotüp) iyileştirilebilir. Bor katkılı nt-TiO_2'lerin, fotoenerji absorpsiyon özelliği buna bağlı olarak gliserinden laktik asit üretiminin arttırabilmesi en önemli seçim nedenidir.

Bu çalışmada nanotüp formunda titanyum dioksit (nt-TiO_2) katalizörlerine bor (B) katkısı yapılarak sentezlenmesi ve elde edilen katalizörlerin, gliserinden laktik asit üretimindeki etkisi incelenmiştir.

ABSTRACT

TiO_2 based catalysts can produce oxygen active species due to their photoenergy absorption capability. But high band gap of TiO_2 can also cause a decrease on the oxidation and reduction activities especially on day light. This handicap can be tolerated by adding metal or metaloxides on TiO_2 and by modifying the morphology of the support.

In this paper, boron doped nanotube TiO_2 support was prepared and the catalytic activity of the catalyst in lactic acid production from glycerol was studied.

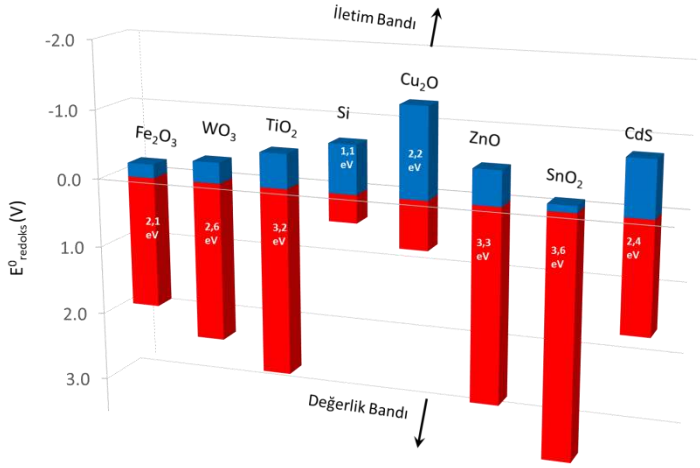
GİRİŞ

Artmakta olan dünya nüfusu ve bu durumun getirdiği enerji ihtiyacındaki talep fazlalığı, tükenmekte olan fosil yakıtların yerini alabilecek alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi yönünde çalışmaların hız kazanmasına neden olmuştur. Bu bağlamda yapılan çalışmalar, nüfus artışının getirdiği çevre sorunlarını azaltabilmek için yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına odaklanmıştır. Organik kaynaklı biyoyakıtlar yenilenebilir olmakla birlikte, sera gazı emisyonlarının azaltılmasında da rol oynamaktadır. Biyodizel, organik kaynaklı yakıtlar arasında dünya çapında üretimi en çok artış gösteren yakıtlardan biridir (Cornejo ve diğ., 2017). Bu artış, biyodizel üretim sürecinde oluşan yan ürünlerin de artması anlamına geldiğinden, yeni çevre sorunları oluşmaya başlamıştır. Biyodizelin üretim sürecinde ise yan ürün olarak hacimce %10 gliserin oluştuğu bilinmektedir (Sun ve diğ., 2016, Garlapati ve diğ., 2016). Okoye ve diğerlerinin (2017) çalışmasında da belirtildiği gibi, Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (OECD) raporlarına göre biyodizel üretiminin 2020 yılında 42 milyar litreye ulaşacağı tahmin edilmektedir. Diğer bir deyişle, 4,2 milyar litre kaçınılmaz gliserin üretimi gerçekleşecektir. Eğer üretilen gliserin değerlendirilemezse büyük hacimlerde bir atık sorunu oluşacaktır. Bu nedenle günümüzde gliserinin değerlendirilmesi üzerine bilimsel çalışmaların hız kazandığı gözlemlenmektedir. "Gliserin valorizasyonu" başlığı altında birleşen bu çalışmalarda, gliserinin değerli kimyasallara çevirimleri çalışılmaktadır.

Fotokimyasal süreçler, uygulanabilirlik, basitlik, maliyet açısından birçok avantaj sunarlar. Fotokatalizörler, ılımlı süreç ortamlarında etkin çalışan malzemelerdir. Belirli sentez yöntemleriyle yapılan değişiklikler sayesinde, yüksek etkinlik ve seçimlilik gösteren yönde, bu

malzemeler üretilebilir. UV ışın altında yüksek etkinliğe sahip titanyum dioksit (TiO_2) , zirkonyum oksit (ZnO), kalay (II) oksit (SnO_2), kadminyum sülfür (CdS), tungsten trioksit (WO_3), stronsiyum peroksit (SrO_2), demir (III) oksit (Fe_2O_3), seryum oksit (CeO_2), silisyum karbür (SiC) ve galyum fosfit (GaP) gibi yarı-iletkenler birçok fotokatalitik tepkimede kullanılmaktadır (Jeyalakshmı, 2013).

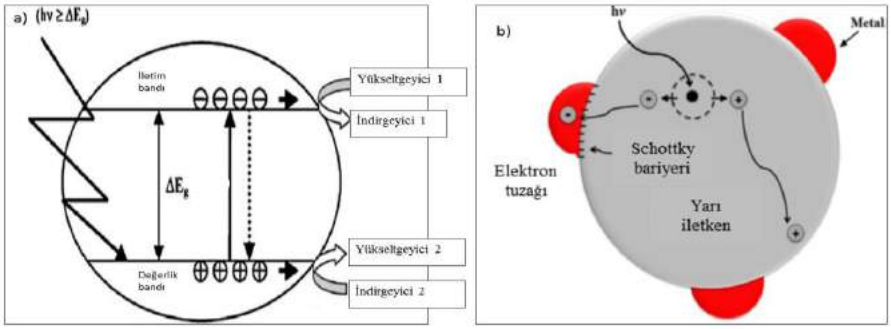
Fotokatalizör seçiminde en önemli parametre, yarı-iletken seçimidir. Seçilen yarı-iletken mutlaka belirlenen hedefe hizmet etmelidir. Fotokatalizör üzerinde hem indirgenme hem de yükseltgenme tepkimeleri (redoks) eş zamanlı olarak gerçekleşecektir. Bu durumda seçilen yarı iletken elektron transferi için uygun olmalıdır. Elektron transferi, iletim bandı ile değerlik bandı arasında gerçekleşir. hν enerjisi ile uyarılan yarı iletkenin değerlik bandından kopan elektron, iletim bandına ilerler. Böylece, yarı iletkende, elektron-boşluk çifti oluşur. Uygun redoks potansiyeline sahip adsorbatlar ise yarı iletken yüzeyinde indirgenir ve yükseltgenirler (Kambur, 2011; Tahir, 2013). Sadece adsorbat özelliği değil yarı iletken bant boşluğu da önemlidir. Şekil 3.'de bazı yarı iletkenlerin bant boşluk enerji değerleri verilmiştir. (Kırmızı gösterim, $E^0_{redoks}=0$ altını ve mavi gösterim $E^0_{redoks}=0$ üstünü göstermektedir. Bar grafik üzerindeki eV değerleri ise toplam potansiyel farkı vermektedir.) Değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki farkın fazla olması rekombinasyon olayını yavaşlatan bir etkendir (Yamazakı, 2015).



Şekil 1: Bazı yarı iletkenlerin bant boşluğu enerji değerleri

Şekil 1. incelendiğinde, SnO_2 ve TiO_2 uygun yarıiletkenler gibi görünmektedir ancak SnO_2'nin indirgeme potansiyeli düşüktür.

Yukarıda sözü edilen problemlerin ikincisi ise, rekombinasyondan kaynaklanan yük transfer kinetiğinin düşük olmasıdır. Şekil 2.'de bant boşluk modeli ve Schottky bariyeri oluşturularak rekombinasyonun yavaşlatılması şematik olarak verilmiştir (Ola, 2015).



Şekil 2: a) Bant boşluk modeli b) Metal yüklenmesi ile yarı iletkende elektron tuzaklama

Şekil 2.a'da verildiği üzere, uygun enerji seviyelerine sahip elementlerin TiO_2 destek üzerine yüklenmesi ile uyarılmış elektronun daha uzun süreler için iletim bandında olması sağlanır. Daha uzun süre ise beraberinde redoks özelliğinin geliştirilmesi anlamına gelmektedir. Şekil 2.b'de, metal yüklemesi olarak verilmekle birlikte, Schottky bariyerini oluşturmak için seçilen elementler, kalsinasyon koşullarına bağlı olarak, destek üzerinde metalik (Pt, Pd vb.), ametalik (C) ya da metal oksit (CuO, Fe_2O_3 vb.) şekillerde bulunabilirler. Böylelikle, seçilen yarı iletkenin katalitik etkisi, eklenen aktif metal ya da metal oksitlerle arttırılabilmektedir (Ali, 2017; Jeyalakshmı, 2013).

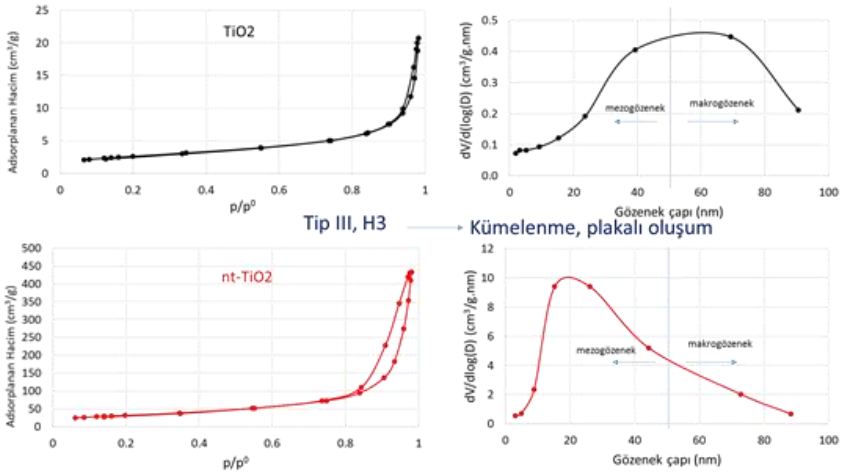
Yukarıda belirtildiği üzere, TiO_2 fotokatalitik uygulamalarda oldukça etkin çalışan bir katalizör desteğidir. TiO_2, CO_2 giderimi, (atık) su arıtımı ve hava kontrolü gibi birçok süreçte kullanılabilmektedir (Daghrır, 2013). Yapılan çalışmalar, bu ve benzeri uygulamalarda TiO_2'nin, partikül büyüklüğü, kristal yapı ve faz, gözeneklilik ve yüzey alanı gibi morfolojik özelliklerinin de, verimi direkt olarak etkilediğini göstermektedir. Son yıllarda nano-boyutta ki TiO_2'nin, araştırılmasına ve kullanılmasına büyük önem verilmiştir. Yüksek yüzey alanı-hacim oranı, yüzeyde ki delokalize yük sayısının fazla olması, yük transferinin iyileştirilmiş olması ve verimli bir şekilde elektron-boşluk mekanizmasının üretilmesi gibi özelliklerde dolayı nano-boyutlu TiO_2'nin, istenilen karakteristik özellikleri sergileme yeteneğini daha fazla ve verimli kılar. (Wang, 2014).

YÖNTEMLER

Nanotüp sentezi için hidrotermal yöntem seçilmiştir. Ticari TiO_2 (ACROS) ve $Na_2B_4O_7$ (Eti Maden) 10 M NaOH ile 130 ^oC'de muamele edilmiş ardından 0.1 M HCl ve saf su ile yıkanmıştır. Süzüntü pHı 7 olduğunda 24 saat 105 ^oC'de kurutulan katalizörler, 400 ^oC'de 4 saat kalsine edilmiştir. Ultrasonik işlem için ultrasonik banyo kullanılmıştır. Metal tuzu olarak $Al(NO_3)$ (Merck) kullanılmış ve destek ile aynı koşullarda kurutma ve kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Belirlenmiş miktarda hazırlanan Gliserin/NaOH çözeltisi, 90 ^0C'de fotokatalitik tepkimeye sokulmuştur. Işın kaynağı olarak UV-C (254 nm) kullanılmıştır.

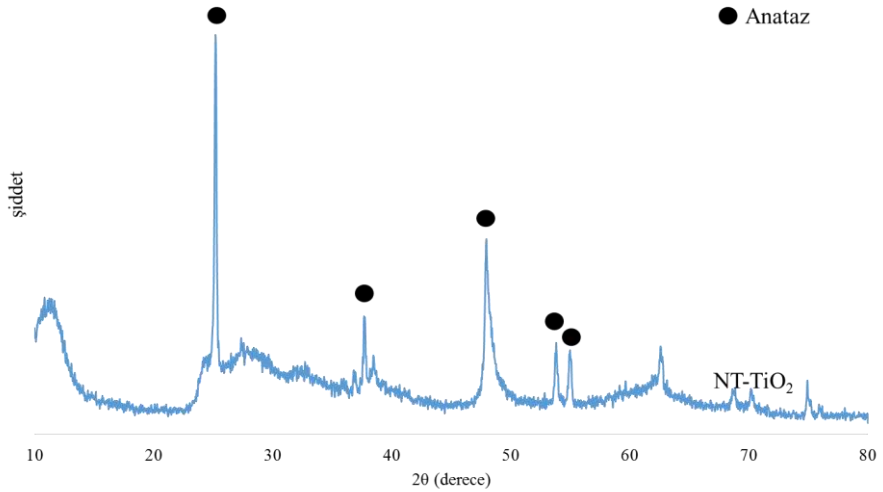
BULGULAR VE TARTIŞMA

Bor katkılı nanotüp-titanyum dioksit hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır. Nanotüp hazırlanmasında en önemli etkilerden biri de sentez sırasında uygulanan ultrason süresi ve gücüdür. Bu yöntem, nanotüp boyunu ve dizilimini etkileyen bir faktördür. Şekil 3.'de, ticari TiO_2 (ACROS) ile ticari TiO_2'den hidrotermal yöntemle sentezlenmiş nano-yapının morfolojik değişimi verilmiştir. Ultrasonik işlem için ultrasonik banyo kullanılmıştır.



Şekil 3: Ticari TiO_2 ve sentezlenen nt-TiO_2'nin adsorpsiyon-desorpsiyon ve gözenek dağılımı grafikleri

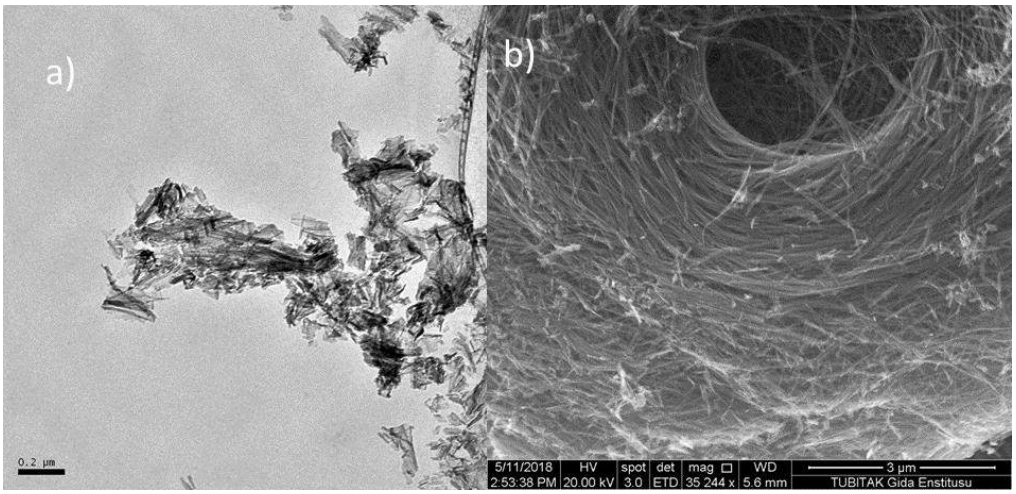
Literatürde önerilen, örneğin solvotermal yöntemle sentezlenen bor katkılı TiO_2 için, olası faz oluşumu B-Ti-B/B-O veya B-Ti-O şeklinde olabilir (Şimşek, 2017). Şekil 4.'te bor kaynağı olarak boraksın kullanıldığı ve 4:1 molB/molTiO_2'nin sentezlendiği X-ışını kırınımı spektrumu verilmiştir.



Şekil 4: B/nt-TiO_2 X-ışını spektrumu

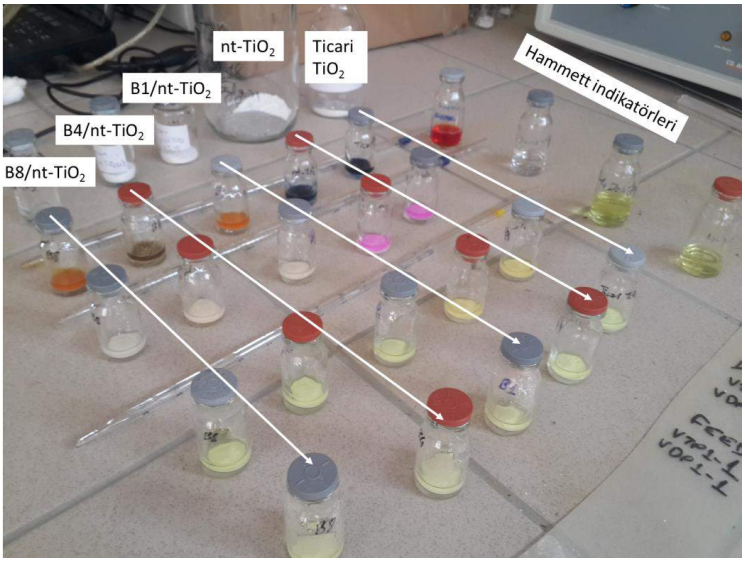
Şekil 4.'te, yapıda bor ile ilgili bir faz gözlenmemiştir. Bu durum literatürle uyumlu ve kabul edilebilir bir sonuçtur. Öngörü olarak, bor fazının gözlemlenmesi istenirse mol oranının arttırılması karşımıza çıkmaktadır. Bu durum ise sentezlenen katalizörün, fiziksel, kimyasal ve morfolojik özellikleri değişmiş buna bağlı olarak da farklı etkinlik sağlanmış olacaktır.

Şekil 5.'de, çalışmalaradan elde edilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. XRD spektrumunda gözlenmemiş olmasına rağmen, bor katkısının etkisi nanotüplerin boyunda kendini göstermiştir.



Şekil 5: Hidrotermal yöntemle sentezlenmiş a) nt-TiO2 (0,2 µm) b) B/nt-TiO_2 (3,0 µm) katalizörü SEM görüntüsü

Bor katkısının ve bor miktarının, katalizör alkalinitesinde değişiklik yapıp yapmadığının incelenmesi amacıyla yapılan çalışmalar Şekil 6.'da hammett indikatör yönteminin (Kaβner, 1996) uygulandığı sonuçlarla verilmiştir.



Şekil 6: Bor katkısının TiO_2 yüzey alkalinitesi üzerindeki etkisi

Şekil 6'da, bor katkısı ile katalizör alkalinitesinin arttığı gözlenmiştir. Gliserinden, laktik asit üretim sürecinde, gerçekleşecek tepkimeler, hem oksidasyon hem de dehidrasyondur. Hızlı şekilde gerçekleşen oksidasyon tepkimeleri ise, ürünün okzalik asite doğru kaymasına sebep olmaktadır. Literatürde, homojen reaksiyonlarda etkinlik göstermiş olan Al^{+3} iyonu, hazırlanmış olan bor katkılı nanotüp-titania ile etkili bir katalizör olmuştur. Böylece, gliserinin oksidasyon tepkimesi ile oluşan ara ürünlerin dehidrasyon basamağı ile laktik asit üretmesi sağlanmıştır.

Bor miktarının nt-TiO2 içinde miktarının değiştirilmesi, destek ve katalizörün asiditesini değiştirmektedir. Böylece laktik asit üretiminde etkin ve seçici bir katalizör sentezlenmiştir.

SONUÇLAR

Nanotüp TiO_2'ye bor katkılanması ile destek malzemesinin morfolojisi değiştirilmiştir. İpliksi yapıda hazırlanan destek malzemesine alüminyum etkin metalinin eklenmesi ile de yüksek verimlilik sağlayan ve gliserinden laktik asit üretiminde seçimli bir katalizör elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 2017/127 numaralı proje ile Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Cornejo A., Barrio I., Campoy J., Navarrete B., Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. Reneweble and Sustainable Energy Reviews, 79 1400-1413, 2017

Sun D., Yamada Y., Sato S., Ueda W., Glycerol hydrogenolysis into useful C3 chemicals. Applied Catalysis B: Environmental, 193 75-92, 2016

Garlapi V.K., Shankar U., Budhiraja A., Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products. Biotechnology Reports 9 9-14, 2016

Okoye P.U., Abdullah A.Z., Hameed B.H., A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel. Reneweble and Sustainable Energy Reviews 74 387-401, 2017

Şimşek, E. B., Doping of boron in TiO2 catalyst : Enhanced photocatalytic degradation of antibiotic under visible light irradiation, Journal of Boron, 2, 18-27, (2017).

Kaßner, P., Baerns, M., Comparative characterization of basicity and acidity of metal oxide catalysts for the oxidative coupling of methane by different methods. Appl. Catal. A Gen., 139, 107–129, (1996).

Jeyalakshmı, V., Rajalakshmi, K., Mahalakshmy, R., Krishnamurthy, K. R., Viswanathan, B., Application of photo catalysis for mitigation of carbon dioxide, Res. Chem. Intermed., 39, 6, 2565–2602, (2013).

Tahir, M., Amin, N. S., Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO_2 conversion to hydrocarbon fuels, Energy Convers. Manag., 76, 194–214, (2013).

Kambur, A., Pozan-Soylu, G. S. Nano-TiO_2 Katalizörler ile UV-Işını Altında Fenol'ün Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir-Türkiye, (2014).

Caı, Y., Feng, Y. P., Review on charge transfer and chemical activity of TiO_2: Mechanism and applications. Prog. Surf. Sci. 91, 4, 183–202, (2016).

Xıe, S., Zhang, Q., Liu, G., Wang, Y., Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO_2 using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, Chem. Commun., 52, 35-39, (2016).

Yamazakı, Y., Takeda, H., Ishitani, O., Photocatalytic reduction of CO_2 using metal complexes, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 25, 106–137, (2015)

Lıu, N., Schneider, C., Freitag, D., Zolnhofer, E.M., Meyer, K., Schmuki, P., Noble-Metal-Free Photocatalytic H_2 Generation: Active and Inactive 'Black' TiO_2 Nanotubes and Synergistic Effects, Chem. - A Eur. J. 22, 13810–13814, (2016).

Ola, O., Maroto-Valer, M. M., Review of material design and reactor engineering on TiO_2 photocatalysis for CO_2 reduction. J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., 24, 16-42, (2015).

Ali, K. A., Abdullah, A. Z., Mohamed, A. R., Visible light responsive TiO_2 nanoparticles modified using Ce and La for photocatalytic reduction of CO_2: Effect of Ce dopant content. Appl. Catal. A Gen., 537, 111–120, (2017).

Kerkez-Kuyumcu, Ö., Kibar, M.E., Dayıoğlu, K., Gedik, F., Akın, A. N., Özkara-Aydınoğlu, Ş., A comparative study for removal of different dyes over M/TiO_2 (M=Cu, Ni, Co, Fe, Mn and Cr) photocatalysts under visible light irradiation. J. Photochem. Photobiol. A Chem., 311, 176-185, (2015).

Daghrır, R., Drogui, P., Robert, D., Modified TiO 2 For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. Ind. Eng. Chem. Res., 52, 10, 3581–3599, (2013).

Wang, Y., He, Y., Lai, Q., Fan, M., Review of the progress in preparing nano TiO_2: An important environmental engineering material, J. Environ. Sci, 26, 2139–2177, (2014).

Preparation of Aqueous Solution of Boric Acid/Borax and Comparing Its Performance to Powder Boric Acid/Borax in Starch Adhesive

Aysun Altan[1], Erdal Akıncı[2], Meral Arca[3]

[1] Caran Kimya San. Tic. ve Ltd. Şti., İzmir (aysunaltan@carankimya.com)

[2] Caran Kimya San. Tic. ve Ltd. Şti., İzmir (erdalakinci@carankimya.com)

[3] Caran Kimya San. Tic. ve Ltd. Şti., İzmir (meralarca@carankimya.com)

ABSTRACT

Boric acid and sodium borates (borax) are essential constituents of the starch adhesives used in corrugated board systems. They modify the physical and chemical properties of the adhesive and hence provide the operation of the corrugated board production line efficiently.(1)

Boric acid/borax holds potential risks to human health. In corrugated board, consumer exposure to boric acid/borax is not concerned since the starch adhesive containing boric acid/borax stays between the paper layers of corrugated board and the consumer does not get into contact with it. However, occupational exposure to boric acid/borax is a critical issue and occurs mainly through inhalation. The effects following the inhalation of the dust containing boric acid/borax are considered to be nasal and eye irritation, throat irritation, cough and breathlessness. Exposure to boric acid/borax may have adverse effect on fertility and be harmful for unborn child. (2) Due to their hazardous effects on human health, the alternatives of boric acid/borax are in search. However, in corrugated board adhesives, there is no alternative technology commercially available for now. (1)

The preparation of aqueous solution of boric acid/ borax diminishes the health hazards caused by inhalation of powder form of it. However, the water solubility of boric acid/ borax is about 4 % at 20 °C which is a very low concentration to be used instead of powder boric acid/ borax in corrugated board production.(3) In this study, we developed a technique to prepare the aqueous solution of boric acid/borax with 25,7 % of boric acid and borax content. When the aqueous solution of boric acid/borax was used in corrugated board production line instead of powder boric acid/borax, it performed well concerning the quality of starch adhesive and the efficiency of the production line. (1)

INTRODUCTION

The starch adhesives used in corrugated board systems are mainly composed of water, starch, sodium hydroxide, borax or boric acid and other additives such as preservatives, bond enhancers, defoamers etc.(1)

Borates in water dissociate as meta-borates and boric acid (Eq.1-3). Boric acid in water is in equilibrium with borate anion (Eq.3). The most important parameter that determines the fraction of borate anion in solution is pH of the solution. As the pH of the solution increases borate anion becomes more dominant in the medium. (3)

$$B_4O_7^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow HB_4O_7^{-}{}_{(aq)} + OH^{-}{}_{(aq)} \quad (1)$$

$$B_4O_7^{2-}{}_{(aq)} + 5H_2O_{(l)} + 2H^{+}{}_{(aq)} \leftrightarrow 4H_3BO_3{}_{(aq)} \quad (2)$$

$$B(OH)_3{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow B(OH)_4^{-}{}_{(aq)} + H^{+}{}_{(aq)} \quad (3)$$

In starch based adhesives, borate ions react with starch and form inter-chain linkages (Figure 1). The starch polymer turns into more highly branched chain polymer with higher molecular weight due to formation of inter-chain linkages. (1), (4), (5).

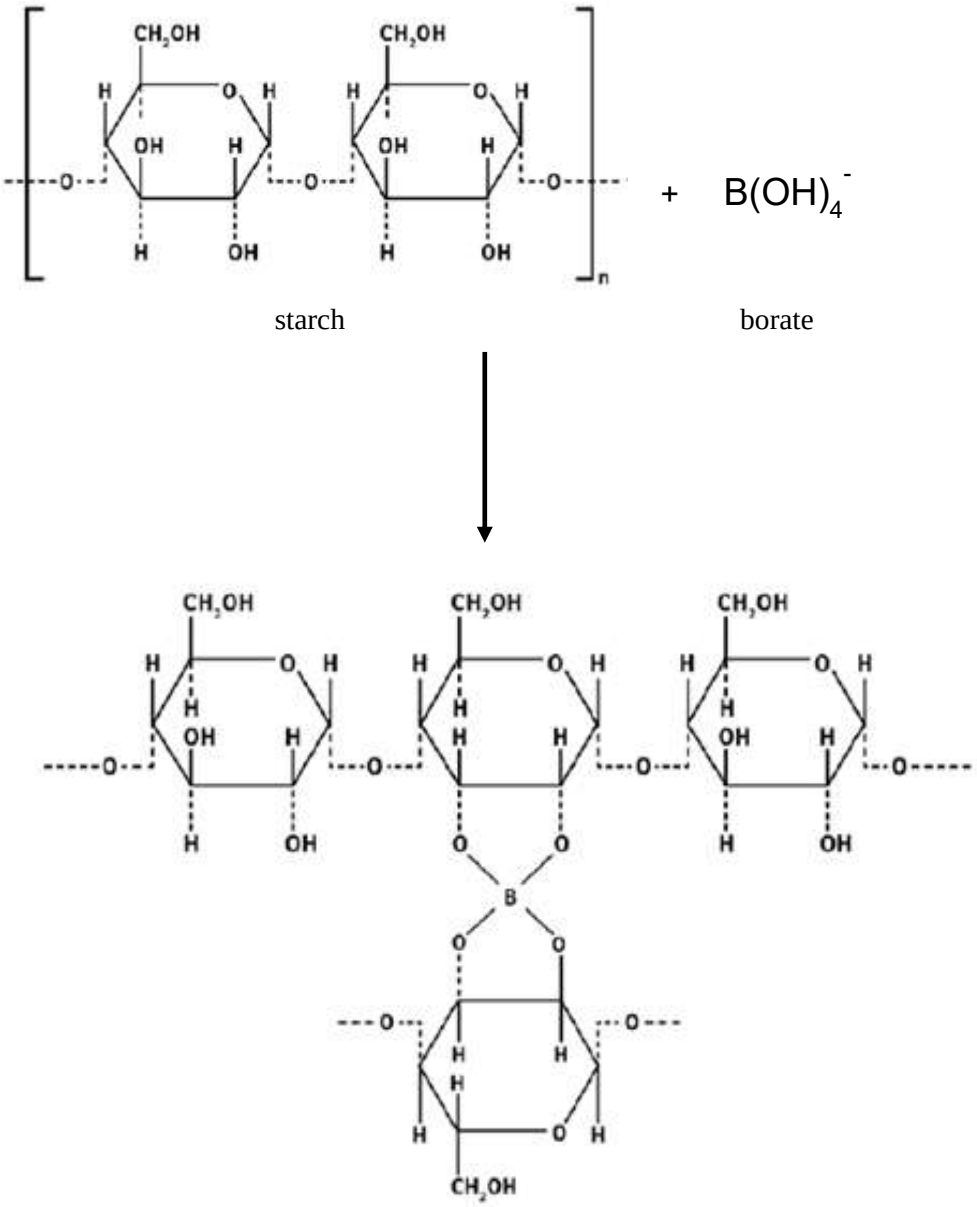


Figure1: Reaction of starch with borate anion.

The inter-chain linked starch gives the required viscosity and structure to the adhesive. Film forming and flow properties, water holding capability of adhesive is improved by the formation of linkages between starch molecules and borate anion. These interactions helps the adjustment of the temperature sensitivity of the adhesive to the appropriate temperature on the corrugating production line. (1)

Lately, the impact of boric acid or sodium salts boron (primarily borax, or disodium tetraborate decahydrate) used in the production of corrugated board on health and safety of humans as the consumers and the workers at the corrugated production line is being questioned. The consumers of corrugated board are not exposed to borates since the borate containing adhesive stays between the layers and borates do not migrate between the layers. Occupational exposure to boric acid/borax in corrugated board production facilities occurs during loading the boric acid/borax powders in to the starch adhesive batches. (2)

In case of exposure, the effects of boric acid and borates on environmental and human health and safety is studied and reported. According to HERA 2005, Transitional Annex XV Report 2009, The EFSA Journal (2013) 11(10): 3407, 1-52, The EFSA Journal (2004), 80, 1-22, SCCS/1249/09.1-28, Directive 98/8/ EC (2009) boron is an inorganic element and does not biodegrade and is not subjected to hydrolysis or photochemical degradation and measured bioconcentration factors indicate no potential for bioaccumulation (B) of boron. Boric acid/ borates fulfill the criteria for toxicity (T) and they are classified as Repr. 1B, H360 DF (May damage fertility. May damage the unborned child). Since the criteria for persistency are not relevant for inorganic substances boric acid/borates do not fulfill the criteria for chemical persistence, bioaccumulation, toxicity (PBT) or very persistent and very bioaccumulative (vPvB). [(2)]

Boric acid and borax are reported as eye and respiratory tract irritants. Due to the occupational activities, inhalation of the dust sourcing from powders which contains boric acid or borax results in nasal and eye irritation, throat irritations, cough and breathlessness. Based on the occupational data, no observed effect concentration (NOEC) value of 0, 8 mg B/m^3 was obtained. The higher levels of exposure through inhalation may cause sneezing, nose bleeds, phlegm production and broncho- constriction (ECHA/ transitional annex XV report (2009a)).[(2)]

Low NOEC values for inhalation of boric acid/borax indicates that the usage of powder form of boric acid/borax in corrugated board adhesives should be abandoned. However, there is no alternative technology available commercially to replace boric acid/borax in corrugated board adhesives. In this situation, the most reasonable way of adding boron compounds into adhesive is in the form of aqueous solution since aqueous solution of boric acid/ borax diminishes the health hazards caused by inhalation of powder form of it.[(2)]

The solubility of boric acid/ borax in water is around 4 % at 20 °C.[(3)] The total amount of water can be present in a corrugated board adhesive has an upper limit. Water content of aqueous solution of boric acid/ borax at 4% concentration exceeds the acceptable water content limits to be used in corrugated board adhesive.[(1), (6)] The boron containing aqueous solutions at this concentration cannot be used in corrugated board adhesives due to high content of water. For all these reasons, concentration of boron containing solutions at room temperature should be increased.

In literature, there are studies which focus on dissolving boric acid or borax in water in the presence of amines or a polyhydroxyorganic compound. In these studies either boric acid or borax is dissolved in the presence of either an amine or a polyhydroxyorganic compound.[(6)]

In our study, boron containing compounds are dissolved in water in the presence of polyhydroxyorganic compound. Boric acid and borax are used together at an optimum ratio as boron containing compounds in order to get higher boron content in the solution.

METHODS

The solution is prepared with boric acid, borax, a polyhydroxyorganic compound and water at 25 °C. The stability of solution was followed visually at 25 °C and 4 °C and monitored by measuring the solid content of the solution with Sartorious MA 35.

The performance of aqueous solution of boric acid and borax in starch adhesive was tested in production batch size by one of our customer which is a corrugated board manufacturer. The amount of boric acid and borax containing solution which required to replace the powder borax in the adhesive was determined according to the viscosity and gel point of the adhesive.

Viscosity of the adhesive was measured with Ford Cup4 in terms of seconds. Gel point of the starch adhesives was defined as the temperature at which starch gelatinizes.

RESULTS AND DISCUSSION

A clear solution was obtained when boric acid and borax was dissolved in water in the presence of polyhydoxyorganic compound. The solid content of the solution was measured as 25, 4 %. Boron and water content of the prepared solution were calculated as 3, 57 % and 74, 6 % respectively.

Stability of the solution at 25 °C was followed for one month. During this period, the solution stayed clear; turbidity or crystals were not observed. The values obtained from the solid content measurements were between 25, 39 - 25, 43% which is checked weekly. These values assures the stability of the solution at 25 °C.

When the solution was stored at 4 °C, after two days, some crystals were observed at the bottom and on the walls of the sample container. The solid content of the solution was measured as % 23, 85 which displays a decrease in total solid content and boron concentration of the solution accordingly.

The performance of the solution was tested in two different adhesive recipe in production batch size by one of our customer which is a corrugated board manufacturer. In one of the cases, viscosity of the adhesive was measured as 56 seconds and the gel point of it determined as 56,5 °C when 4,375 kg powder borax per one ton of adhesive was used. These values of viscosity and gel point of the adhesive were obtained when 8,75 kg solution of boric acid and borax per one ton of adhesive was added.

In the second case, the values 71 seconds as the viscosity and 54,4 °C as the gel point of the adhesive were determined when 4,55 kg powder borax per one ton of adhesive was used. Same values for viscosity and the gel point of the adhesive were obtained with the addition of 9,1 kg solution of boric acid and borax per one ton of adhesive.

When we compared the boron content of the adhesives in each case, it was determined that the first recipe contains 496 g Boron when powder borax was used. The amount of Boron decreases to 312,7 g when the solution of boric acid, borax and polyhydroxyorganic containing solution was used. In the second adhesive, the amount of Boron which was added into the recipe with powder borax was 515,9 g. It became 325,2 g when the solution of boric acid, borax and polyhydroxyorganic containing solution was used. In each adhesive recipe, contribution of the solution of boric acid, borax and polyhydroxyorganic containing solution to the Boron content of the adhesive is lower than the powder borax does. The desired gel points and viscosities, the criteria which affect the adhesive performance, were obtained with lower amount of Boron content when boric acid, borax and polyhydroxyorganic containing solution was used. It was estimated that the presence of polyhydroxyorganic compound positively affect the properties of adhesives.

In each case, the bonding strength of the adhesives were very good regardless of the type of the boron containing compounds used.

CONCLUSION

Solution form of boron containing compound is transferred with a metering pump into the adhesive batch. The possibility of the workers' contact to the material is very low. Since the material does not contain dust, the exposure of the workers by inhalation is not concerned.

The solution form of the boron containing compound should be stored at room temperature. Low temperature storage conditions causes crystallization of the material in the container. These crystals are dissolved easily if they are left at room temperature for a while.

The viscosity and gel point of the adhesive can be adjusted easily and the very good bonding strength are obtained when the solution form of the boron containing compounds is used in adhesive preparation.

REFERENCES

1. Chattopadhyay, A. Boron in Adhesives, International Symposium on Boron and Borides, Hawaii, 2014.

2. Danish Ministry of the Environment- Environmental Protection Agency, Survey of Boric Acid and Borates: Part of the LOUS Review, 2015.

3. Kochkodan, V., Darwish, N.B., Hilal, N., The Chemistry of Boron in Water, In Boron Separation Processes. Elsevier B.V, Netherlands, pp. 35-63, 2015.

4. Pappin, B., Kiefel M.S., Houston, T. A., Boron-Carbohydrate Interactions, In Studies on Glyco Biology and Glycotechnology, Intech, Rijeka, Croatia, pp. 37-54, 2012.

5. Bursalı, E.A. Synthesis, characterization and antimicrobial activities of boron-starch complexes (Doctoral dissertion), Retrieved from https://dspace.deu.edu.tr/xmlui/handle/1234/9205, 2010.

6. Anic, J., Dederich, W., Huybrecth, L. E.A., Johnson, H., European Patent No. EP 03026247 A2, Retrieved from https://patents.google.com/patent/EP0326247A2/en.

Tek Adımlı Hidrotermal Yöntem Kullanarak Çinko Borat ($4ZnO.B_2O_3.H_2O$) Üretimi ve Karakterizasyonu

Zühra İNAN[1], Gizem EMNİYET[1], Ali YALÇIN[1], Mehmet GÖNEN*[1]

[1]Süleyman Demirel Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
32260, Batı Yerleşkesi, Isparta, Türkiye
mehmetgonen@sdu.edu.tr

ÖZET

Çinko boratlar; polimer, ilaç, plastik, kauçuk, seramik, boya, tel, elektrik yalıtımı, ahşap ve çimento gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Dehidrasyon sıcaklığının yüksek olması (yaklaşık 415 °C), bu çinko boratı ($4ZnO·B_2O_3·H_2O$), yüksek proses sıcaklıkları gerektiren polimerler için uygun bir katkı maddesi yapmaktadır. Bu çalışmada; tek adımlı hidrotermal yöntem kullanarak, aşı kristali varlığında, çinko borat ($4ZnO·B_2O_3·H_2O$) üretimi için, reaksiyon sıcaklığının (90, 100, 110 ve 120 ^oC) ve süresinin (3, 4, 5 ve 6 saat) çinko borat-borik asit reaksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Karıştırma hızı (1700 dev/dk.), saf su miktarı (50 ml) ve aşı kristali miktarı (%3,94 g aşı kristali/g toplam katı) deneylerde sabit tutulmuştur. Numunelerin karakterizasyonu, Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ve FTIR sonuçlarına göre, 5 saat reaksiyon süresinde, 110 ve 120 °C'de elde edilen numunelerin bağ ve kristal yapısı, $4ZnO·B_2O_3·H_2O$ yapılı çinko boratın XRD patterni ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. SEM analizi, çinko borat numunesinin ince, uzun çubuklar halinde oluştuğunu, yapıların homojen olarak dağılmadığını ve boyutlarının farklılık gösterdiğini, çubukların çaplarının 1 µm altında olduğunu, uzunluklarının ise 1-10 µm aralığında olduğunu göstermiştir. 120 ^oC'de 5 saatlik reaksiyon süresinde reaksiyon verimi %91,11 olarak hesaplanmıştır.

ABSTRACT

Zinc borates are materials widely used in various industries such as polymer, pharmaceutical, plastic, rubber, ceramic, paint, wire, electrical insulation, wood and cement. Its high dehydration temperature (about 415 °C) makes zinc borate of $4ZnO·B_2O_3·H_2O$ an important additive for polymers that require high processing temperatures. In this study; using a single-step hydrothermal method, the effect of the reaction temperature (90, 100, 110 ve 120 ^oC) and reaction time (3, 4, 5 ve 6 h) on zinc oxide-boric acid reaction were investigated in the presence of seed crystal for zinc borate production ($4ZnO·B_2O_3·H_2O$). The stirring rate (1700 rpm), the amount of pure water (50 ml) and the amount of the seed crystal (3.94% g seed crystal/g total solid) were kept constant in the experiments. Characterization of the samples was carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). According to the results of XRD and FTIR, it was determined that the bond and crystal structure of the samples obtained at the temperatures 110 and 120 °C for 5 hours were consistent with the XRD pattern of zinc borate ($4ZnO·B_2O_3·H_2O$). According to SEM analysis indicated that the obtained zinc borate samples are; in thin and long-rod shape with diameters below 1 µm, lengths ranges from 1-10 µm and the layers are not homogeneously distributed. Reaction conversion was calculated as 91.11% at 120°C and for 5 hours of reaction time.

GİRİŞ

Günümüzde bor yapılı bileşikler birçok alanda yaygın bir şekilde kullanıldığı için, bor önemli bir elementtir. Bor doğada elementel halde değil de, oksitlenmiş formda veya bileşikler halinde bulunmaktadır. Bu bileşiklerden elde edilen borik asit, ticari öneme sahip metal boratlara dönüştürülmektedir. Çinko borat en önemli metal boratlardan birisidir. Bilinen hidratlı çinko borat bileşikleri $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3.5H_2O$, $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$, $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}7H_2O$, $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$, $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}9H_2O$, $3ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}14H_2O$, $ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}4{,}5H_2O$, $6ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}3H_2O$ ve $ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}2H_2O$'dir [4]. Çinko boratlar; polimer, ilaç, plastik, kauçuk, seramik, boya, tel, elektrik yalıtımı, ahşap ve çimento gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan bir malzemedir [1]. Bunlar arasında, alev geciktirici özelliğe sahip çinko boratın ($4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$) dehidrasyon sıcaklığı (yaklaşık olarak 415 °C) yüksek olmasından dolayı, plastik ve kauçuk endüstrisinde, polimerlere ateşe dayanıklılık özellik kazandırmak için kullanılan organik bir klorin/bromin yapılı malzemelerin yerine tercih edilmektedir [2]. Dehidrasyon sıcaklığının yüksek olması çinko boratı, yüksek proses sıcaklıkları gerektiren polimerler için önemli bir katkı maddesi yapmaktadır [2] ve bromlu PS (polistiren) içeren poliamid 9T'de antimon trioksit yerine kullanıldığında etkin bir alev geciktirici olduğu tespit edilmiştir [3, 6]. Bununla birlikte, çinko boratlar, halojen içeren polimerlerin yangın testi performansını daha da arttırmak için kullanılan antimon oksite alternatif bir malzeme olarak da kullanılmaktadır. Son yıllarda, daha iyi duman bastırma, maliyet/performans dengesi ve çevresel kaygılar, alternatif malzemelerin araştırılmasına yol açmıştır. Ayrıca, son dönemlerde, çinko boratlar, elektrik/elektronik, ulaştırma ve bina malzemesi uygulamalarında da kullanım alanı bulmuştur [5] ve nem çekme eğilimi çok az olduğundan su salınımına hassas prosesler için uygundur [6].

Çinko borat genel olarak, uygun reaksiyon şartlarında (stokiyometrik oran, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi) ve uygun üretim yöntemiyle, çinko oksit ve borik asit arasındaki reaksiyon sonucu üretilmektedir. Literatürde, tek adım çöktürme reaksiyonu [2], iki adımlı metot [4], ıslak kimyasal metodu [3] ve yüzey aktif madde destekli hidrotermal yöntem [7] kullanılarak, $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$'ın üretimi gerçekleştirilmiştir. Schubert, $4ZnO.B_2O_3.H_2O$ formülündeki çinko boratın üretimi için patent almıştır. Bu yöntemde reaksiyon, stokiyometrik oranlara sahip sulu borik asit çözeltisi ve çinko oksit arasında gerçekleşmektedir ve denklem 1'de verilmiştir [4].

$$4ZnO + 2B(OH)_3 \longrightarrow 4ZnO.B_2O_3.H_2O + 2H_2O \quad (1)$$

Bu reaksiyon karışımın kaynama noktası sıcaklığında ve aşı kristali varlığında gerçekleştirilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen çinko borat üretim yöntemleri, uzun reaksiyon süresi, birden çok adımlı olmasından dolayı üretim maliyetlerinin yükselmesi gibi dezavantajlara neden olmaktadır. Çinko borat ($4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$) üretimi için tek adımlı yeni bir hidrotermal metot geliştirilmesi bu dezavantajların azaltılması açısından önemli olacaktır.

Bu çalışmada; tek adımlı hidrotermal yöntem kullanarak borik asit ve çinko oksitten çinko borat ($4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$) üretiminin incelenmesi ve ürünlerin Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopi (FTIR), X-Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterizasyonu hedeflenmiştir.

YÖNTEMLER

Bu çalışmada kullanılan ZnO (>%99) ve H_3BO_3 (>%99) Merck firmasından ve aşı kristali (Firebrake 415, $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$) US Borax firmasından temin edilmiştir. $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ formülüne sahip çinko boratın (Firebrake 415) fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir [6].

Tablo 1. Çinko Boratın (Firebrake 415) fiziksel ve kimyasal özellikleri [6]

Kimyasal formülü	$4ZnO.B_2O_3.H_2O$		
Molekül ağırlığı	413,15		
Kimyasal bileşimi	% ZnO	% B_2O_3	% H_2O
	78,79	16,85	4,36
Görünüşü	Beyaz, kokusuz, toz		
Ortalama parçacık boyutu	% 80'i < 10 μ		
Çözünürlük	7,1 mg/l (suda,%ağ.)		
Özkütle	3,7 g/cm^3		
Kararlılık	> 415°C'ye kadar ısıl kararlılık		
Erime noktası	1150-1200°C'de faz değişimi		

Farklı reaksiyon sıcaklığı (90, 100, 110 ve 120 °C) ve süresi (3, 4, 5 ve 6) uygulanarak, aşı kristali varlığında, stokiyometrik oranlardaki borik asit ve çinko oksidin reaksiyonu sonucu çinko borat ($4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$) üretimi gerçekleştirilmiştir. ZnO, stokiyometrik olarak %5 fazla H_3BO_3, aşı kristali (% 3,94 g aşı kristali/ g toplam katı) ve 50 ml saf su kesikli reaktöre (Parr 5500) konulduktan sonra uygun karıştırma hızında, reaksiyon sıcaklığında ve süresinde reaksiyon gerçekleştirilmiş olup deneysel koşullar Tablo 2'de verilmiştir. Tüm deneylerde, reaktör reaksiyon sıcaklığına geldiği anda (5-8 dk. aralığı) reaksiyon süresi başlatılmıştır. Karıştırma hızı ve sıcaklık Parr reaktörüne ait sıcaklık kontrol sistemi ile kontrol edilmiştir. Tüm deneylerde, karıştırma hızı (1700 dev/dk.) ve su miktarı sabit tutulmuştur. Reaksiyon sonunda oluşan katı ürün filtrasyon ile ayrıştırılmış olup sulu fazda çözünmüş olarak kalan fazla borik asit miktarı volümetrik analiz ile belirlenmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan çinko boratın karakterizasyonu XRD, FTIR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Çinko borat üretimindeki deney koşulları

Deney No.	Sıcaklık (^{o}C)	Reaksiyon Süresi (saat)
1	90	5
2	120	5
3	110	5
4	100	5
5	110	4
6	110	3
7	110	6

Borik Asit Analizi

Filtrasyon işlemi sonucunda elde edilen ana çözelti ve yıkama suyu içerisinde bulunan borik asit miktarı volümetrik analiz ile belirlenmiştir. Ana çözelti ve yıkama çözeltisinden 20 ml örnekler alınmış olup fenolftalein indikatörü ve gliserin ilave edilmiştir. Ana çözelti ve yıkama çözeltisi 1 M NaOH ile titre edilmiştir. Titrasyon işlemi sonunda harcanan $V_{(NaOH)}$ ile toplam çözelti içerisindeki borik asit miktarı belirlenmiştir.

FTIR Analizi

100 mg KBr tozunun içerisinde 1-2 mg kadar numune homojen olacak şekilde karıştırılmış 40 ton'luk basınç altında 30 sn kadar beklenilerek KBr-numune pelleti hazırlanmıştır. Tüm numeneler, 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında FTIR spektrumu alınmıştır.

XRD analizi

X-ışını difraksiyon ölçümleri CuKα (λ=1,54 Å, 40 mA, 45 kV) radyasyonunda X-ışını toz difraktometresi ile elde edilmiştir. Toz halindeki numuneler, analiz edilmek üzere plastik kaplarda saklanmıştır. Analiz edilecek numuneler özel numune tutuculara konularak XRD cihazının örnek tutucusuna yerleştirilmiş ve analiz 2θ değerleri 5-80° arasında yapılmıştır.

SEM analizi

Enerji Dağıtıcı X-ışını floresan (EDX) yardımcı programına sahip Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (FEI QUANTA FEG250) ürünlerin parçacık büyüklüğü, morfolojisi ve bileşiminin tanımlanması için kullanılmıştır. Yüzey görüntüleri 10.000X ve 20.000X büyütme oranlarında incelenmiştir.

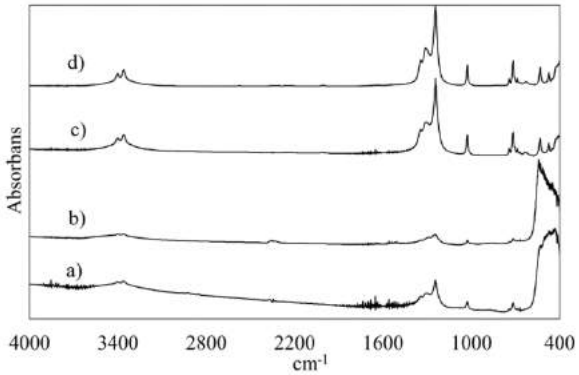
BULGULAR VE TARTIŞMA

FTIR Analizi: $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ formülüne sahip çinko boratın bağ yapısındaki 3366 cm^{-1}'deki pik O-H'ın gerilmesine, 1305 cm^{-1}'deki pik $B_{(3)}$-O'nun simetrik gerilmesine, 1247 cm^{-1}'deki pik B-O-H'ın düzlem içi bükülmesine 716 cm^{-1}'deki pik $B_{(3)}$-O'nun düzlem dışı bükülmesine, 534 cm^{-1}'deki pik $B_{(3)}$-O'nun düzlem içi bükülmesine, 1026 cm^{-1}'deki pik Zn-O titreşimine ait olduğu literatürde belirlenmiştir (Tablo 3) [9].

Tablo 3. Çinko boratın FTIR Spektrumu [9]

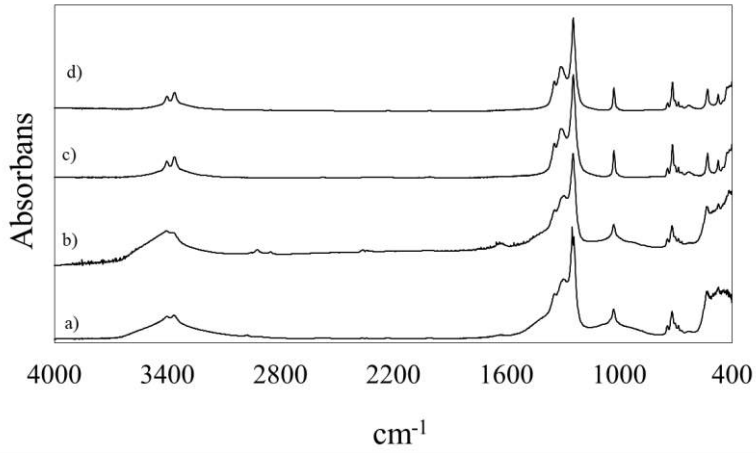
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Belirlenen Yapı
3366	Yapıdaki su moleküllerine ait O-H'ın gerilmesi
1305	B_2O_3 yapısındaki $B_{(3)}$-O'nun simetrik gerilmesi
1247	Yapıdaki B-O-H'ın düzlem içi bükülmesi
1026	ZnO yapısındaki Zn-O titreşimi
716	B_2O_3 yapısındaki $B_{(3)}$-O'nun düzlem dışı bükülmesi
534	B_2O_3 yapısındaki $B_{(3)}$-O'nun düzlem içi bükülmesi

Farklı reaksiyon sıcaklıklarında (90, 100, 110 ve 120 ^oC) ve sabit proses şartlarında (reaksiyon süresi 5 saat, karıştırma hızı 1700 dev/dk., saf su miktarı 50 ml ve aşı kristali miktarı %3,94 g aşı kristali/g toplam katı) borik asit ile çinko oksitin reaksiyonu sonucu üretilen çinko borat numunesi ait FTIR spektrum Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. 5 saat reaksiyon süresinde ve farklı sıcaklıklarda a) 90 ºC b) 100 ºC c) 110 ºC ve d) 120 ºC üretilen çinko borat numunelerinin FTIR spektrumu

90 ve 100 ºC elde edilen numunelerin bağ yapısı $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ yapılı çinko boratın bağ yapısı ile uyuşmamaktadır (Şekil 1a ve 1b). Sıcaklığın düşük olmasından dolayı reaksiyonun gerçekleşmesi için ihtiyaç duyulan aktivasyon enerji sağlanamamıştır. 400 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, hammadde, çinko oksitin, Zn-O bağına aittir ve reaksiyona girmeyen çinko oksit varlığını işaret etmektedir [11]. 110 ºC ve 120 ºC'de hazırlanan numunelerin bağ yapısı, 3352 cm^{-1}'deki pik O-H'ın gerilmesine, 1296 cm^{-1}'deki pik $B_{(3)}$-O'nun simetrik gerilmesine, 1244 cm^{-1}'deki pik B-O-H'ın düzlem içi bükülmesine 716 cm^{-1}'deki pik $B_{(3)}$-O'nun düzlem dışı bükülmesine, 528 cm^{-1}'deki pik $B_{(3)}$-O'nun düzlem içi bükülmesine, 1024 cm^{-1}'deki pik Zn-O titreşimine ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 1 c ve d). 110°C ve 120°C'de elde edilen spektrum, Tablo 3'deki sonuçlar ile karşılaştırıldığında hazırlanan numunelerin $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ yapılı çinko borata ait olduğu söylenebilir. Sonraki deneylerde, reaksiyon süresinin etkisini araştırmak için reaksiyon sıcaklığı 110°C olarak belirlenmiş olup tüm deneylerde bu sıcaklık değeri uygulanmıştır.

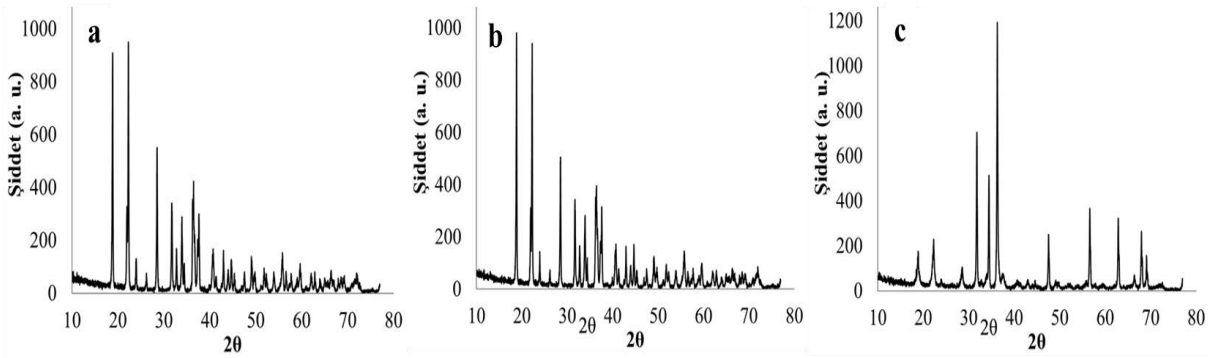


Şekil 2. 110 ºC'de ve farklı reaksiyon sürelerinde a) 3 saat b) 4 saat ve c) 5 saat d) 6 saat üretilen çinko borat numunelerinin FTIR spektrumu

Farklı reaksiyon sürelerinde (3, 4, 5 ve 6 saat) ve sabit proses şartlarında (reaksiyon sıcaklığı 110 ºC, karıştırma hızı 1700 dev/dk., saf su miktarı 50 ml ve aşı kristali miktarı %3,94 g aşı kristali/g toplam katı) borik asit ile çinko oksitin reaksiyonu sonucu üretilen çinko borat numunesi ait FTIR spektrum Şekil 2'de verilmiştir. 3 ve 4 saat reaksiyon süresi sonunda elde edilen numunelerin bağ yapısı $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ yapılı çinko boratın bağ yapısı ile uyuşmamaktadır (Şekil 2a ve 2b). Reaksiyon süresinin başlamasıyla bir miktar çinko borat numuneleri elde edilirken reaksiyon süresinin az olmasından dolayı reaksiyona girmeyen ZnO, reaksiyon ortamında kalmıştır (Şekil 2a ve 2b). 400 cm^{-1} dalga sayısındaki pik reaktan olarak kullanılan Zn-O bağına aittir ve reaksiyona girmeyen çinko oksit varlığını işaret etmektedir [11]. 5 ve 6 saat reaksiyon süresinde, hazırlanan numunelerin bağ yapısı, 3354 cm^{-1}'deki pik

O-H'ın gerilmesine, 1287 cm^{-1}'deki pik $B_{(3)}$-O'nun simetrik gerilmesine, 1240 cm^{-1}'deki pik B-O-H'ın düzlem içi bükülmesine 714 cm^{-1}'deki pik $B_{(3)}$-O'nun düzlem dışı bükülmesine, 523 cm^{-1}'deki pik $B_{(3)}$-O'nun düzlem içi bükülmesine, 1026 cm^{-1}'deki pik Zn-O titreşimine ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 2c ve 2d) [9]. 5 ve 6 saat reaksiyon süresinde elde edilen spektrum, Tablo 3'deki sonuçlar ile karşılaştırıldığında hazırlanan numunelerin $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ yapılı çinko borata ait olduğu görülmektedir. Reaksiyon süresi ve sıcaklığının, çinko oksit ile borik asit reaksiyonu üzerine etkisi incelenmiş olup en uygun sıcaklık ve süre sırasıyla 110 °C ve 5 saat olarak belirlenmiştir.

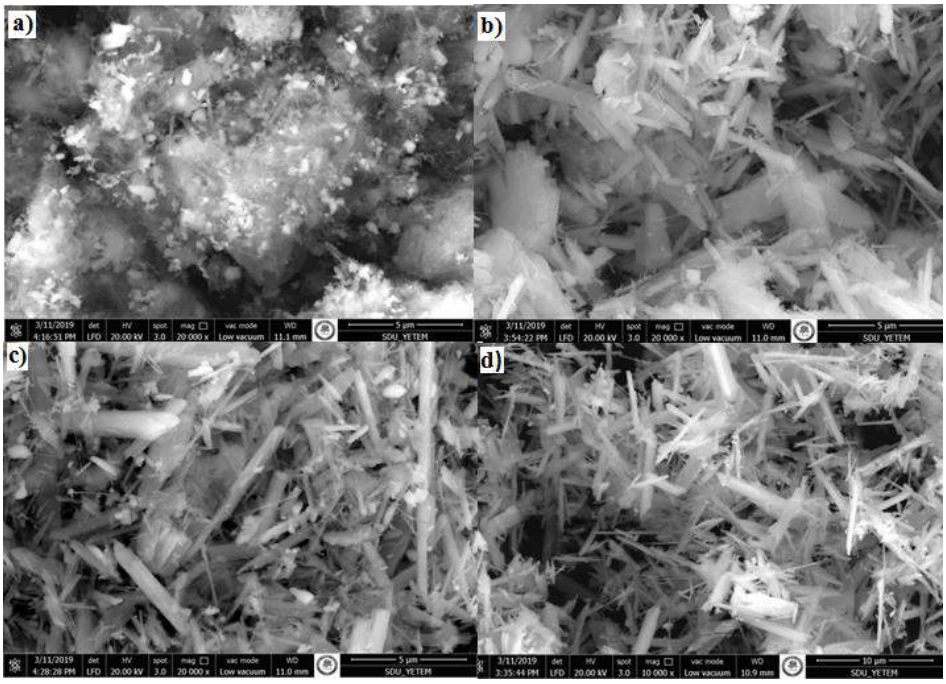
XRD Analizi: Farklı reaksiyon sıcaklıklarında (110 ve 120 °C) ve sabit proses şartlarında (reaksiyon süresi 5 saat, karıştırma hızı 1700 dev/dk., saf su miktarı 50 ml ve aşı kristali miktarı %3,94 g aşı kristali/g toplam katı) borik asit ile çinko oksitin reaksiyonu sonucu üretilen çinko borat numunesine ait XRD diyagramları Şekil 3a ve 3b'de verilmiştir. Literatürde, $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ yapılı çinko boratın XRD ana pikleri için 2θ açıları 18,9°, 23°, 29° ve 37° olarak rapor edilmiştir [10]. Çinko oksit ile borik asit reaksiyonu sonucu elde edilen numunelerin XRD ana pikleri için 2θ açıları 18,83°, 22,25°, 28,51° ve 36,45 ° olarak belirlenmiş olup sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir (Şekil 3a ve 3b).



Şekil 3. a) 110 °C ve 5 saat b) 120 °C ve 5 saat c) 110 °C ve 4 saat reaksiyon şartlarında elde edilen numunelerinin XRD diyagramları

Şekil 3c'de 110 °C ve 4 saat reaksiyon süresi sonunda elde edilen çinko borat numunesinin XRD diyagramı ile $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ yapılı çinko boratın XRD diyagramı uyuşmamaktadır ve ana pikler için 2θ açıları 31,79°, 34,43° ve 36,27° olarak belirlenmiştir. Bu ana pikler reaksiyona girmeyen çinko oksitin temel piklerine ait olduğu gözlemlenmiştir [11]. Reaksiyon süresinin düşük kalmasından dolayı reaksiyona girmeyen ZnO'nun reaksiyon ortamında kaldığı XRD verileri ile de desteklenmiştir (Şekil 3c).

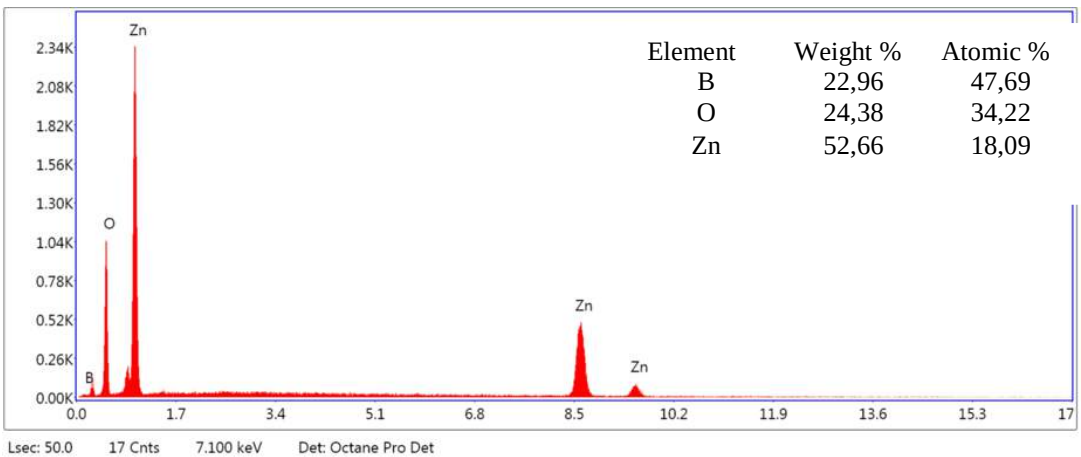
SEM Analizi: Farklı reaksiyon sürelerinde (4, 5 ve 6 saat) ve sabit proses şartlarında (reaksiyon sıcaklığı 110 °C, karıştırma hızı 1700 dev/dk., saf su miktarı 50 ml ve aşı kristali miktarı %3,94 g aşı kristali/g toplam katı) borik asit ile çinko oksitin reaksiyonu sonucu üretilen çinko borat numunesinin SEM görüntüleri Şekil 4a, 4b ve 4c'de verilmiştir.



Şekil 4. 110 ºC'de, farklı reaksiyon sürelerinde a) 4 saat b) 5 saat c) 6 saat ve d) 120 ºC ve 6 saatte üretilen çinko borat numunelerinin SEM görüntüleri

Şekil 4b, 4c ve 4d 'deki numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, çinko borat numuneleri ince, uzun çubuklar halinde oluştuğu gözlemlenmektedir. Yapıların homojen olarak dağılmadığı ve boyutlarının farklılık gösterdiği söylenebilir. Çubukların çapları 1 µm altında yani nano ölçek aralığındadır, uzunlukları ise 1-10 µm aralığındadır. Şekil 4a'da ise numuneler tabakalar şeklinde olup boyutları yaklaşık olarak 1 µm ve 10 µm'dir. Elde edilen çinko boratın SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4b ve 4c), reaksiyon süresinin 5 saatten 6 saate arttırılmasıyla numunenin yapısındaki büyük tabakaların parçalandığı yani küçüldüğü görülmektedir. Şekil 4a'daki SEM görüntülerinde ise, ince ve uzun çubukların oluşmadığı, farklı boyutlardaki tabakaların oluştuğu ve bu tabakaların homojen dağılım sergilemediği görülmektedir. 4 saat reaksiyon süresinde elde edilen bu yapılar, reaksiyon süresinin 5 saate çıkarılmasıyla farklı yeni yapılara dönüşmekte olup bu sonuçlar XRD ve FTIR analiz ile de görülmektedir. Dolayısıyla, XRD, FTIR ve SEM analizlerine göre, 110 ºC ve 4 saat sonucu elde edilen numunelerin yapısında reaksiyona girmeyen çinko oksite ait yüzeylerin olduğu düşünülmektedir (Şekil 4a).

EDS Analizi: 5 saat, 110 ºC ve sabit proses şartlarında (reaksiyon sıcaklığı 110 ºC, karıştırma hızı 1700 dev/dk., saf su miktarı 50 ml ve aşı kristali miktarı %3,94 g aşı kristali/g toplam katı) borik asit ile çinko oksitin reaksiyonu sonucu üretilen çinko borat numunesinin EDS verileri Şekil 5'de verilmiştir.



Element	Weight %	Atomic %
B	22,96	47,69
O	24,38	34,22
Zn	52,66	18,09

Şekil 5. 5 saat ve 110 ^{o}C'de üretilen numunenin EDS analiz sonucu

$4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ formülüne sahip çinko boratın yapısındaki Zn, O ve B miktarı teorik olarak, sırasıyla, %66,31, %30,97 ve 5,23 olarak hesaplanmıştır. EDS analizi ile de Zn, O ve B miktarı deneysel olarak, sırasıyla, %52,66, %24,38 ve %22,96 olarak ölçülmüştür. EDS analizinde, en güçlü piklerin, içerdikleri miktarla doğru orantılı bir şekilde değiştiği gözlemlenmiştir. Zn ve O'nun deneysel ve teorik miktarları birbirleriyle aynıyken, B'ninki çok farklı çıkmıştır. Bor elementinin piklerinin keskin çıkmamasının sebebi moleküler ağırlığının düşük olması ve numunedeki içeriğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Volümetrik analiz: Filtrasyon işlemi sonucunda elde edilen ana çözelti ve yıkama suyu içerisinde bulunan borik asit miktarı volümetrik analiz ile belirlenmiştir. Titrasyon işlemi sonucunda çözelti ortamında kalan borik asit miktarları hesaplanmıştır. Reaksiyonda kullanılan ve reaksiyon sonucu çözeltide kalan borik asit miktarlarına göre reaksiyon verimi hesaplanmış olup sonuçlar Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4. Reaksiyon şartları ve verim

Deney No	Sıcaklık (^{o}C)	Reaksiyon Süresi (saat)	%Verim
1	90	5	15,89
2	120	5	91,11
3	110	5	90,49
4	100	5	19,73
5	110	4	77,08
6	110	3	70,42
7	110	6	84,13

Deney 1 ve 4'e göre hesaplanan reaksiyon verimi düşük çıkmıştır. Bunun nedeni, karakterizasyon çalışmalarında da belirtildiği gibi, reaksiyon sıcaklığının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, reaksiyon sıcaklığı çinko borat üretiminde en önemli parametre olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, deney 1, 2, 3 ve 4'de, reaksiyon sıcaklığının çinko oksit ve borik asit reaksiyonu üzerine etkisi incelendiğinde, optimum reaksiyon sıcaklığı 110 ^{o}C olarak belirlenmiştir. Deney 3, 5, 6 ve 7'de, reaksiyon süresinin çinko oksit ve borik asit reaksiyonu üzerine etkisi incelendiğinde, optimum reaksiyon süresi 5 saat olarak belirlenmiş olup bu sürede verim maksimum olarak hesaplanmıştır.

SONUÇLAR

Hidrotermal yöntemde aşı kristali varlığında, çinko oksit ve borik asitin reaksiyonu sonucunda $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ formülüne sahip çinko borat elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin FTIR ve XRD verilerinin literatür ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. SEM görüntülerine göre, numuneler ince, uzun çubuklar halinde oluştuğu, homojen olarak dağılım göstermediği ve parçacık boyutunun 1-10 µm arasında olduğu saptanmıştır. 120 ^{o}C'de 5 saatlik reaksiyon süresinde reaksiyon verimi %91,11 olarak hesaplanmıştır.

TEŞEKKÜR

Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Bülent DEDE'ye ve 1919B011801740 başvuru numaralı 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri desteği için TÜBİTAK'a katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

[1] Ersan A. C., Yildirim M., Kipcak A. S., Tugrul N., A Novel Synthesis of Zinc Borates from a Zinc Oxide Precursor via Ultrasonic Irradiation. Acta Chimica Slovenica, 63 881-890, 2016.

[2] Gao P., Zhang Y., Synthesis and characterization of zinc borate nanowhiskers and their inflaming retarding effect in polystyrene. Journal of Nanomaterials, 2015, 4, 2015

[3] Mergen A., İpek Y., Bölek H., Öksüz M., Production of nano zinc borate ($4ZnO.B_2O_3.H_2O$) and its effect on PVC. Journal of the European Ceramic Society, 32, 2001-2005, 2012.

[4] Schubert D. M., U.S. Patent No. 5,472,644. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 1995.

[5] Shen K. K., Kochesfahani S., Jouffret F., Zinc borates as multifunctional polymer additives. Polymers for Advanced Technologies, 19, 469-474, 2008.

[6] Bardakçı M., Çeşitli bor minerallerinden hidrofobik çinko borat üretim yöntemlerinin geliştirilmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2011.

[7] Shi X., Yuan L., Sun X., Chang C., Sun J., Controllable Synthesis of $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ Nano-/Microstructures with Different Morphologies: Influence of Hydrothermal Reaction Parameters and Formation Mechanism. The Journal of Physical Chemistry C, 112, 3558-3567, 2008.

[8] Yüce S., Çinko Borat Üretimi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.

[9] Zhang Y. Y., Li P., Liu Z. H., Controllable synthesis and flame retardant properties of bunch-, chrysanthemum-, and plumy-like $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ nanostructures. Powder technology, 210, 208-211, 2011.

[10] Shi X., Li M., Yang H., Chen S., Yuan L., Zhang K., Sun J., PEG-300 assisted hydrothermal synthesis of $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$ nanorods. Materials Research Bulletin, 42, 1649-1656, 2007.

[11] Gönen M., Nanosized zing borate production, Institute of Science and Technology, Doctorol Dissertation, İzmir ınstitute of technology, İzmir, 2009.

Synthesis of Boron Nitride Quantum Dots by FYTRONIX Nanomaterial Production System

Ayşegül DERE[1] , Fahrettin YAKUPHANOĞLU[2]

[1]Firat University, Nanoscience and Nanotechnology Laboratory, Elazig, 23200 TURKEY (a.dere@firat.edu.tr)

[2] Firat University, Department of Physics, Elazig, 23200 TURKEY (fyhan@hotmail.com)

ABSTRACT

A FYTRONIX nanomaterial production system is used to synthesize boron nitride quantum dots. For this, the solution of boric acid and urea materials are prepared using magnetic stirrer and ultrasonic sonicator. The solution is reacted at 180 oC for 12 by nanomaterial production system. The system automatically works with microcomputer process method for reaction time and temperature. End of reaction time, the system is automatically stopped and the cooling system is worked. After that, boron nitride quantum dots is centrifuged and the obtained powers are dried at 100 ^{o}C for 5h.

INTRODUCTION

Boron nitride is a promising material for microelectronic and nanodevice applications due its interesting dielectric and thermal conductivity properties. This material exhibits the similar behavior with graphite. The boron nitride is insulator material with its high band gap. This material has excellent mechanical properties with hexagonal structure. Boron nitride has been used in many applications such as semiconductor and electronic devices [1-6]. For optoelectronic applications, the photoresponse properties of semiconductors can be improved with doping of boron nitride. The boron nitride is formed both cubic and hexagonal forms. The electrical, mechanical and optic properties of the boron nitride are changed with cubic or hexagonal structure [7-12].

The boron nitride has been synthesized at high temperature and high pressure conditions. Also it is difficult to synthesize with the nanostructure. In present study, we have suggested a low temperature method to synthesize boron nitride in quantum dots form. The suggested method includes a hydrothermal or solvothermal process. In the hydrothermal method, the boron nitride can be synthesized according to various production parameters such as reaction temperature, reaction time, reaction heating rate, multiple reaction temperatures, pH, molarity and etc.

In present study, boron nitride quantum dots is synthesized using a FYRONIX nanomaterial production system. The reaction temperature and time are 200 ^{o}C and 12 h, respectively. The synthesized boron nitride quantum dots can be analyzed by the following methods, XRD diffraction and transmission electron microscopy techniques.

METHODS

The boric acid and urea precursors are used to synthesize quantum dot boron nitride. The nominal values of boric acid and urea are used to obtain a boron nitride solution. The solution is mechanically and ultrasonically stirred for 30 min and 5 min, respectively. The obtained solution is hydrothermally reacted in FYTRONIX nanomaterial production system (Fig.1) for 200 ^{o}C and 12 h. After the reaction is completed, the system is automatically cooled to room temperature. The obtained products are filtered and washed. Finally, the boron nitride powders are dried at 80 ^{o}C for 10 h. Hydrothermal reaction procedure of boron nitride is shown in Fig.2.



Fig.1. Nanomaterial production system

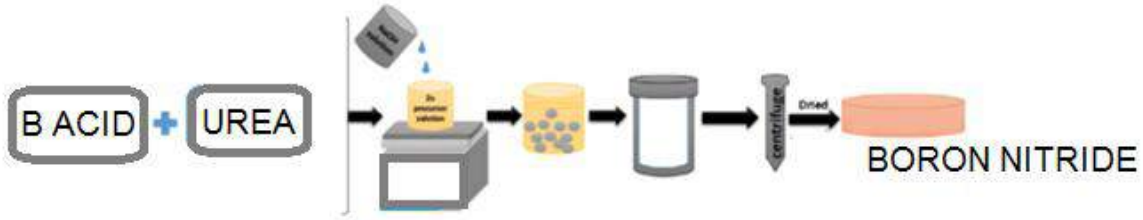


Fig.2. Hydrothermal reaction procedure

RESULTS AND DISCUSSION

FYRONIX nanomaterial production system is automatic controlled nanomaterial production system. System is automatically run for various production conditions such as reaction temperature, reaction time reaction, heating rate, pH, molarity, reaction volume, reaction pressure and etc. The boron nitride is synthesized using FYTRONIX nanomaterial system. For this, the prepared solution comprising of boric acid and urea is thermally reacted at 200 ^{o}C for 12h. The XRD pattern of synthesized boron nitride is shown in Fig.3.

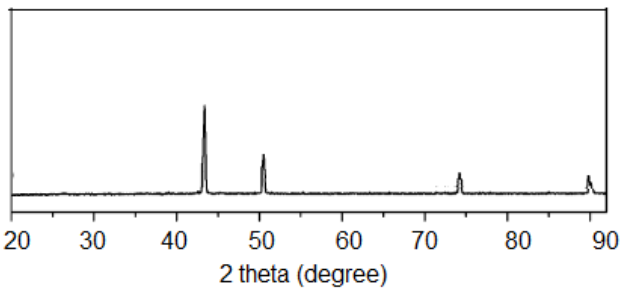


Fig.3 XRD pattern of boron nitride

Fig.3 indicate the characteristics XRD peaks of the boron nitride. This confirms the formation of the boron nitride by hydrothermal method. The chemical structure of the boron nitride is analyzed by FTIR spectra. The obtained characteristic bands for boron nitride is 1638, 1450, 1329 cm^{-1}. The obtained bands belongs to B-N stretching bands. The transmission electron microscopy (TEM image of boron quantum dots is shown in Fig.4. As seen in fig.4, the spherical particles are observed on TEM image of boron nitride. This indicates that the synthesized boron nitride is for med from quantum dots with size of 4-5 nm.

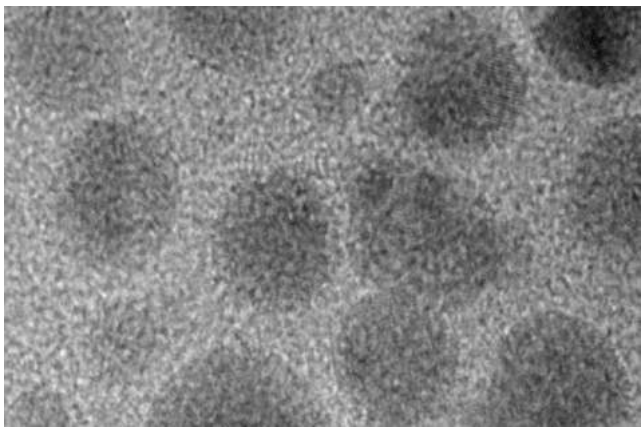


Fig.4. TEM image of quantum dots boron nitride

CONCLUSIONS

The obtained indicate that boron nitride is easily synthesized by hydrothermal method. The structural properties of boron nitride can be controlled by production conditions of nanomaterial production system. The synthesis method is easy and quick to synthesize boron nitride. The obtained results indicate that the structural properties of boron nitride can be controlled by production parameters of nanomaterial production system.

REFERENCES

1. V. Kumar, K. Nikhil, P. Roy, D. Lahiri, and I. Lahiri, RSC Advances, 6, 48025 (2016).

2. D. Y. Hwang, K. H. Choi, J. E. Park, and D. H. Suh, Physical Chemistry Chemical Physics, 19, 4048 (2017).

3. H. Zhao, J. Ding, and H. Yu, New Journal of Chemistry, 42, 14433 (2018).

4. Y. Zheng, D. Zhang, S. N. A. Shah, H. Li, and J.-M. Lin, Chemical Communications, 53, 5657 (2017).

5. C.-H. Lin, H.-C. Fu, B. Cheng, M.-L. Tsai, W. Luo, L. Zhou, S.-H. Jang, L. Hu, and J.-H. He, npj 2D Materials and Applications, 2, 23 (2018).

6. N. Chejanovsky, Y. Kim, A. Zappe, B. Stuhlhofer, T. Taniguchi, K. Watanabe, D. Dasari, A. Finkler, J. H. Smet, and J. Wrachtrup, Scientific Reports, 7, 14758 (2017).

7. C. Anichini, W. Czepa, D. Pakulski, A. Aliprandi, A. Ciesielski, and P. Samor`ı, Chemical Society Reviews, 47, 4860 (2018).

8. Y.-W. Yeh, Y. Raitses, B. E. Koel, and N. Yao, Scientific Reports, 7, 3075 (2017)
9. B. Singh, G. Kaur, P. Singh, K. Singh, B. Kumar, A. Vij, M. Kumar, R. Bala,
R. Meena, A. Singh, A. Thakur, and A. Kumar, Scientific Reports, 6, 35535 (2016).
10. X. Tian, Y. Li, Z. Chen, Q. Li, L. Hou, J. Wu, Y. Tang, and Y. Li, Scientific Reports,
7, 17794 (2017).
11. A. Merlo, V. R. S. S. Mokkapati, S. Pandit, and I. Mijakovic, Biomaterials Science,
6, 2298 (2018).
12. L. Takahashi and K. Takahashi, Dalton Transactions, 46, 4259 (2017).

Düşük Alkali ve Düşük Sülfat İçeren Borik Asit Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi

İffet YAKAR ELBEYLİ[1], Murat BİLEN[2]

[1]TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Kimyasal Teknoloji Enstitüsü,

Barış Mah. Dr. Zeki Acar Cad. No:1 P.K. 2141470 Gebze KOCAELİ

(e-posta adresi iffet.elbeyli@tubitak.gov.tr)

[2] ETİ MADEN İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı,

Bahçekapı Mahallesi, Fatih Sultan Mehmet Bulvarı No:179, 06797 Etimesgut ANKARA

(e-posta adresi mbilen@etimaden.gov.tr)

ÖZET

Borik asitin tüketim alanı ve satış fiyatı, içerdiği safsızlık türüne ve miktarına bağlı olarak değişir. Bu nedenle, sülfat, demir, klor, arsenik, alkali ve ağır metaller borik asitin kalitesini belirleyen başlıca parametrelerdir. TFT-LCD ekran üretimi ve nükleer enerji santralleri alkali ve sülfat içeriği düşük borik asitin talep edildiği önemli iki pazardır. Bu çalışmada, söz konusu endüstriyel alanlara pazarlanabilir nitelikte yüksek saflıkta borik asit üretimine yönelik saflaştırma prosesi geliştirilmiştir. Geliştirilen proseste, rekristalizasyon ve iyon değiştirme yöntemleri ayrı ayrı ve birlikte kullanılmıştır. Safsızlık analiz metotları geliştirilerek ürünlerin kalitesi belirlenmiştir. 300 kg/saat ölçekli pilot ölçekli tesis kurularak deneme üretimi yapılmış, 50.000 ton/yıl kapasiteli endüstriyel ölçekli borik asit üretimine ilişkin teknoloji bilgi paketi hazırlanmıştır. Borik asit saflaştırma tesisi yatırımının karlılığı fizibilite çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Saflaştırma tesisi, yılda min. ~ 16 milyon $ net katma değer sağlayarak bölgedeki önemli yatırımlar arasında yer alacak, ekonomik gelişmeye katkı sağlayarak ülkemizin küresel pazardaki rekabet gücünü geliştirecektir.

ABSTRACT

The consumption area and the selling price of boric acid vary depending on the type and amount of impurities it contains. Therefore, sulphate, iron, chlorine, arsenic, alkali and heavy metals are the main parameters that determine the quality of boric acid. TFT-LCD display production and nuclear power plants are two important market which used of boric acid which has low alkaline and low sulphate. In this study, the purification process for the production of high purity boric acid has been developed aiming of marketable of its to these industrial areas. In the process designed, recrystallization and ion exchange methods were used separately and together. Impurity analysis methods were developed and the quality of the products was determined. 300 kg/hour pilot scale plant was established and trial production was performed. A technology information package for industrial scale boric acid production with a capacity of 50.000 tons/year was prepared. The profitability of boric acid purification plant investment was evaluated by feasibility studies. Purification plant will be one of the important investments in the region by providing a net value added min. ~ $ 16 million, contributing to economic development and improving the competitiveness of our country in the global market.

GİRİŞ

TFT-LCD ekran panelleri alkali içermeyen borosilikat camlardan yapılmış belirli ölçülerdeki ince levhalardan oluşur. Bu nedenle borik asit, ekran panellerinin bileşiminde önemli bir anahtar bileşendir. B_2O_3 içeriğinin % 5 ile %18 arasında, tercihen % 11 ile % 13 arasında olması talep edilir. TFT-LCD panellerinin üretiminde borik asit kullanılmasının sebebi, cam yapısından ağ oluşturarak ısıya ve mekanik darbeye karşı dayanım, çizilmeye ve kimyasal aşınmaya karşı direnç oluşturmasıdır. Camın saydamlığını ve optik özelliklerini arttırmanın yanında ergime sıcaklığını düşürerek üretim maliyetini azaltır.

Borik asitteki sodyum (Na) ve diğer alkali metaller LCD camlarında bulunan sıvı kristale difüzyonla yayılır, kararsızlığa ve TFT yapısının bozulmasına yol açar. Camın üretimindeki yüksek sıcaklık, sülfattan kaynaklanan kükürt dioksit gazı (SO_2) oluşturur ve gazın erimiş camdaki çözünürlüğü çok az olduğundan gaz kabarcıkları meydana gelir. Erimiş olan camın viskozitesi yeterince düşük olmadığından oluşan kabarcıklar camdan uzaklaştırılamaz ve camda pürüzlü yapı oluşmasına neden olur. Bu nedenle, LCD panellerinde kullanılacak borik asitte sülfat konsantrasyonuna sınırlama getirilmiştir (Bodur, vd. 2010).

Borik asit suda çözünebilen ve kimyasal açıdan kararlı olan bir nötron emici olduğundan nükleer santrallerde kullanılır. Basınçlı su reaktörlerindeki (PWR) nükleer füzyon hızının kontrolü için ana soğutma hatlarına katılır. Reaktör operatörünün reaktörde daha uzun süreli kontrol değerleri elde edebilmesini sağlar. Soğutma suyunun temas ettiği parçalarda korozyonun ve hasarın minimum olması gerektiğinden, demir, sodyum, sülfat, klor gibi inorganik tuz konsantrasyonlarının kontrol altında tutulması gerekir. Bu nedenle hatlarda kullanılacak borik asitin içerdiği safsızlık konsantrasyonlarına sınırlama getirilmiştir.

LCD ekran paneli üreticileri ve nükleer enerji santralleri için yüksek saflıkta borik asit üreten firmalar ve ürünlerin kimyasal spesifikasyonları Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. LCD ekran paneli üretimine ve nükleer enerji santrallerine yönelik yüksek saflıkta borik asit üreten firmalar ve ürünlerin özellikleri*

Sektör	**LCD Panel Camı**		**Nükleer Enerji**			
Ülke / Firma Adı	**(USA) Rio Tinto US Borax Co.**	**(İtalya) Societa Chimica Larderello**	**(Fransa) Borax Français S.A.S.**	**(İtalya) Societa Chimica Larderello**	**(Rusya) Russian Bor Chemical Company**	**(Japonya) Tomiyama Pure Chemical Industries.**
Ürün Adı/Kodu	**Optibor SQ**	**EC**	**Optibor HP**	**NS**	**Grade A**	**NRS Grade**
H_3BO_3 (%) min.	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
Na (ppm) maks.	-	1	2	1	-	0.5
SO_4 (ppm) maks.	3	3	1	1	5	0.4
Cl (ppm) maks.	0.4	0.5	0.4	0.4	1	0.1
Fe (ppm) maks.	2	1	0.5	1	2	0.1
Satış Fiyatı	1500 Euro/ton	2100 Euro/ton	3500 Euro/ton	2400 Euro/ton	2300 - 3100 $	N/A

*Firmanın web sitesinden alınmıştır.

İHS verileri cam alt tabaka üretim (m^2) tahminleri esas alınarak yapılan projeksiyona göre, 2017 yılı sonunda dünya toplam borik asit tüketimi yaklaşık 283.890 ton'dur (Tablo 2).

Tablo 2. LCD cam alt tabaka üretimi ve borik asit tüketimine ilişkin son beş yıllık tahminler

Yıl	2013	2014	2015	2016	2017
Cam Alt Tabaka Üretimi (m^2)*	437,600,000	456,300,000	480,800,000	501,600,000	518,300,000
Cam Alt Tabaka Üretimi (ton)	1,037,112	1,081,431	1,139,496	1,188,792	1,228,371
B_2O_3 Tüketimi (ton)	134,825	140,586	148,134	154,543	159,688
Borik Asit Tüketimi (ton)	239,688	249,931	263,350	274,743	**283,890**

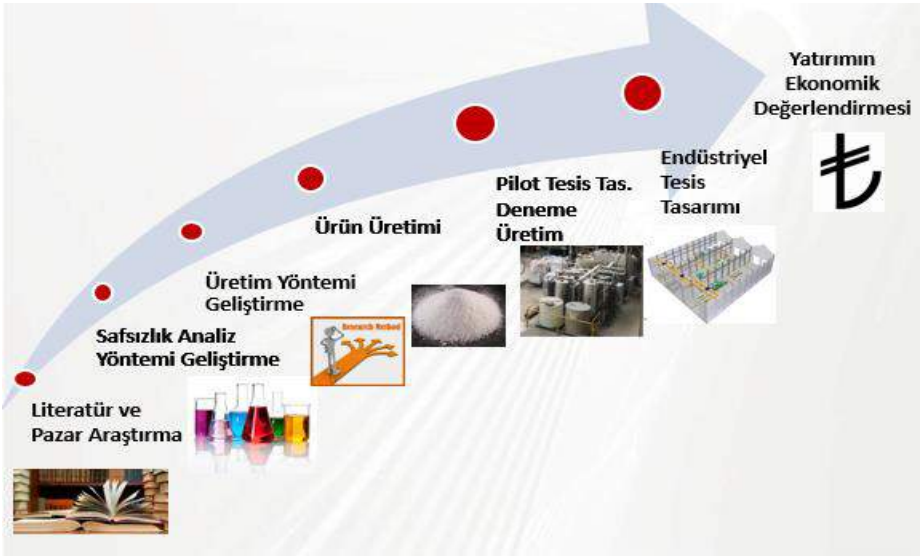
*(https://technology.ihs.com)

Ürünün ortalama 2000 $/ton satış fiyatı ile pazarlanması ön görüldüğünde, LCD sektörüne yönelik küresel borik asit pazarının **568 milyon $** olduğu tahmin edilmektedir. Sektörün borik asit ihtiyacı Rusya (JSC Bor Energ.) ve ABD (Rio Tinto Borax) tarafından karşılanmaktadır (Bodur vd., 2010). Dolayısıyla, Ülkemiz dünyanın % 72'lik bor rezervine sahip olmasına rağmen, pazarda sınırlı bir şekilde yer almaktadır. Hâlihazırda ülkemizde üretilen teknik borik asit ürünlerinin (Tablo 3), TFT-LCD sektörüne ve nükleer santrallere pazarlanabilmesi için alkali (özellikle sodyum), sülfat, klor ve demir içeriği yönünden kalitesinin iyileştirilmesine ve bu yönde Ar-Ge faaliyetlerine ihtiyaç duyulduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3. Üretilen borik asit ürünleri (www.etimaden.gov.tr)

İçerik	Birim	Normal sülfatlı	Düşük sülfatlı	Ultra düşük sülfatlı
B_2O_3	(%)	56,25 min.	56,25 min.	56,25 min.
Safiyet	(%)	99,92 min.	99,92 min.	99,92 min.
SO_4	(ppm)	< 300	< 130	< 12
Cl	(ppm)	< 5	< 5	< 3
Fe	(ppm)	< 4	< 4	< 3

Söz konusu ihtiyacın çözümüne yönelik, ETİ MADEN Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı ile TÜBİTAK MAM Kimyasal Teknoloji Enstitüsü iş birliği çerçevesinde yürütülen proje (No.111G072) faaliyetleri sonucunda (Şekil 1), normal sülfatlı borik asit saflaştırılarak hedeflenen kimyasal spesifikasyonlarda borik asit ürünleri üretilmiştir (Tablo 4).



Şekil 1. İş paketi faaliyetleri ve ulaşılan hedefler (Elbeyli ve Bilen, 2018)

Tablo 4. Teknik kalite borik asitte ve üretilmesi hedeflenen ürünlerde safsızlık içeriği

İçerik	Birim	Normal sülfatlı BA (Emet Bor İşl. Müd.) Hammadde	LCD sektörüne yönelik BA Ürün 1	Nükleere santrallere yönelik BA Ürün 2
Na	ppm	10,81	< 1	< 1
SO_4	ppm	229	< 3	< 1
Cl	ppm	1,80	< 0,4	< 0,4
Fe	ppm	2,34	< 2	< 1
Suda çözünmeyen	ppm	27,0	< 5	< 5

Borik asitteki safsızlıkların türü ve miktarı, borik asit üretiminde kullanılan bor mineraline (tinkal, kolemanit, kernit, üleksit), kullanılan inorganik asite, saflaştırma yöntemine ve saflaştırma prosesindeki ekipmanların verimine bağlı olarak değişir. Bor ürünlerinin saflaştırılması konusunda yapılan literatür araştırmasında, ekstraksiyon, rekristalizasyon, redüksiyon, kompleksleme, çöktürme, hidroliz, distilasyon, ergitme ve elektroliz yöntemlerinin uygulandığı tespit edilmiştir (http://www.mhcmp.com). Uygulanacak yöntem ve teknolojik koşullar ürün tipine göre seçilir. Rekristalizasyon yöntemi % 99,9 saflık oranından daha düşük saflık derecesine sahip bor bileşiklerine uygulanır. Genel uygulamada, endüstriyel borik asit su, metanol, etanol, aseton, kloroform gibi bir solvent içinde çözündürülür. Su dışında farklı kimyasal kullanmak maliyet artışını da beraberinde getirmektedir. Teknik kalite olarak adlandırılan endüstriyel borik asitin saflaştırılmasında geliştirilen yöntemler, "Rekristalizasyon" ve "İyon Değiştirici Reçine Üzerine Adsorplama" olmak üzere iki ana grupta toplanmaktadır (Patent No. US2113248, US5084260, CN104743564, CN101412519, CN104386704, CN105347353, CN101412519, CN104386704, CN105347353).

YÖNTEMLER

Teknik kalite borik asit (Tablo 5) ile çözme ve kristal yıkama işleminde kullanılan demineralize su Eti Maden Emet Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Demineralize su, 0,04 ppm Na, 0,01 ppm K, < 0,01 ppm Li, 0,06 ppm Mg, 3,11 ppm Ca, 0,18 ppm Cl, 0,01 ppm Fe içermektedir. Proseste oluşan atık çözeltilerin arıtımında ve borik asit üretiminde kuvvetli katyon değiştirici reçineler ve zayıf anyon değiştirici reçineler kullanılmıştır (Purolite Puropack PPC 100H, Purolite A100, Relite CF, Relite A100, Amberlite IR120Na - Dowex Marathon WBA Amberlite).

Tablo 5. Normal sülfatlı teknik kalite borik asitte safsızlık miktarları

İçerik	Birim	Değer	Ölçüm Metodu
Na	ppm	10,81	İyon kromatografisi
Mg	ppm	28,00	İyon kromatografisi
Ca	ppm	21,00	İyon kromatografisi
K	ppm	<2,50	İyon kromatografisi
Li	ppm	<0,20	İyon kromatografisi
SO_4	ppm	229	İyon kromatografisi
Cl	ppm	1,80	İyon kromatografisi
Fe	ppm	2,34	Kolorimetrik yöntem (UV spektrofotometre ile)
SiO_2	ppm	0,91	Kolorimetrik yöntem (UV spektrofotometre ile)
As	ppm	<0,20	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi-Hidrür
Pb	ppm	<0,40	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi-Grafit

Deneysel Çalışmalar

Rekristalizasyon Yöntemi

Laboratuvar ölçekli üretimde, % 17,5 konsantrasyonunda borik asit çözeltisi normal sülfatlı borik asit ve demineralize su kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan çözelti, suda çözünmeyen kalsiyum sülfatların uzaklaştırılması için yaklaşık 3 bar basınçta 0,45 mikron gözenekli selüloz asetat membran filtrenin bulunduğu basınçlı filtreden geçirildi. Çözelti, 60 mbar vakum uygulanarak 40°C sıcaklığa soğutuldu. % 8 borik asit konsantrasyonundaki zayıf ana çözelti ile yaş kristal lapa vakum filtrasyonu ile ayrıldı. Elde edilen kristal lapa kademeli yıkama işlemine alındı. Yıkama işlemi öncesinde, endüstriyel vakumlu bant filtrede çalışma prensibi temel alınarak yıkama işlemi modellendi. Her bir kademeye (1,2,3) beslenecek yıkama ajanlarının (demineralize su, deiyonize su ve zayıf ana çöz.) kombinasyonları hesaplandı. Belirlenen kombinasyonlardaki yıkama ajanları 1., 2., ve 3. kademede test edildi. 12 farklı yıkama ile elde edilen 12 adet yaş kristal numune kurutularak analiz edildi (Tablo 6).

İyon Değiştirme Yöntemi

Rekristalizasyon işleminden elde edilen % 8'lik zayıf ana çözelti ile % 12,5 ve % 17,5 konsantrasyonlarda hazırlanan borik asit çözeltileri, basınçlı filtreden ardından çift ceketli ısıtmalı reçine içeren kolonlardan geçirilmiştir. Kuvvetli katyon değiştirici ardından zayıf anyon değiştirici reçine kolonlarından geçirilerek arıtılan çözeltiler soğutularak kristallendirilmiş ve elde edilen kristaller kurutulmuştur. Reçine hacmi 100 ml, yatak derinliği 600 mm, akış hızı 10-15 yatak hacmi/saat, sıcaklık aralığı 40-90°C çalışılmıştır. % 12,5 konsantrasyonlu çözeltiden elde edilen borik asit ürünlerinin safsızlık içerikleri Tablo 7'de sunulmaktadır.

Pilot Ölçekli Deneme Üretim

Laboratuvar çalışmaları sonucunda tasarlanan pilot tesiste (Şekil 2a), 88-90°C sıcaklıkta ort. 170 gr H_3BO_3/L konsantrasyonunda derişik çözelti hazırlandı. Tamamen çözünme sonrasında sıcak çözelti polish filtreden geçirilerek kristalizatöre beslendi. Kristalizatör içindeki basınç 900 mbar'dan 100 mbar'a indirilerek sıcaklık 46-47 ^{o}C'ye düşürüldü. Kristalizatör lapa pompası ile hidrosiklona besleme yapılarak kristal lapası ve çözelti birbirinden ayrıldı. Hidrosiklon alt akımı vakumlu belt filtreye beslenerek, kristaller demineralize su ve doygun çözelti ile kademeli yıkandı. Yıkanan kristaller sulandırma tankına alınarak %50 katı-%50 sıvı olacak şekilde sulandırıldı ve santrüfüje beslendi. Santrüfüjden çıkan ürün akışkan yatak kurutucuda kurutuldu. Proseste oluşan atık çözeltiler (kristalizatör üst taşkan, hidrosiklon üst akım ve vakumlu bant filtreden alınan zayıf çözeltiler) birleştirilerek 60-70°C sıcaklıktaki kuvvetli katyon değiştirici reçine kolonundan ardından zayıf anyon değiştirici reçine kolonundan geçirildi (Şekil 2b). Arıtılan atık proses çözeltileri prosesin başındaki çözme işlemine geri beslendi. Elde edilen ürünlerin analiz sonuçları Tablo 8'de sunulmuştur.

Ön Fizibilite Çalışması

50.000 ton/yıl kapasiteli endüstriyel tesisin ön fizibilite çalışmasında tesisin ekonomik açıdan değerlendirilmesi yapılmış, ekonomik getiriler ile ilgili tahminler ve yatırımın karlılığı finansal analizler ile ortaya konulmaya çalışılmıştır. Endüstriyel tesisin 330 gün, 24 saat, 3 vardiyalı çalışma sistemine göre yılda 50.000 ton min. % 99,99 saflıkta borik asit üreteceği ve bunun için 54.400 ton teknik kalite borik asit tüketeceği hesaplanmıştır.

Kabuller: Hammadde fiyatı 550 $/ton'dur. Ürün, hammadde, yardımcı madde fiyatları dolar ($) bazında ve tesis çalışma süresince değişmemektedir. Ürünün satış fiyatı yurt dışı rakiplerin satış fiyatı (1500-3500 Euro/ton) değerinden oldukça aşağıda tutularak 1000 $/ton belirlenmiştir. Yurt dışı tüketim değerleri (283.890 ton/yıl, 2017) esas alınarak yurt dışı pazar hedefi ~ % 18 oranında kabul edildi ve tesis kapasitesi 50.000 ton/yıl belirlendi. Fizibilite sonuçları ilk yıl için % 70, ikinci yıl ve sonrası için % 100 kapasite kullanım oranında değerlendirildi. Makine

donanım fiyatlarının belirlenmesinde, yeni yatırım projelerinde yer alan tesis ekipmanlarının fiyatları kullanıldı. Zayıf ana çözelti arıtma ve demi su tesis fiyatları özel bir arıtma firmasından alınan tekliflere göre fiyatlandırıldı. Hammaddeye ulaşım dikkate alınarak yatırım yeri Kütahya/Emet bölgesi tercih edildi. Dolayısıyla yardımcı madde fiyatlandırması (elektrik, su doğalgaz, demi su, buhar) Emet İşletmesi'nden alınan verilere göre hesaplandı. 7 Mayıs 2018 tarihli kur temelinde hesap yapıldı. Projenin yatırım süresi 2 yıl olup, işletme dönemi 20 yıl olarak nakit akış tablosu hazırlandı.



(a)



(b)

Şekil 2. 300 kg/saat kapasiteli pilot tesis (a) ve iyon değiştirici reçine içeren arıtma sistemi (b) (Pilot tesis Kırka Bor İşletme Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Merkezi Binası içinde kurulmuştur)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Rekristalizasyon Yöntemi

Normal sülfatlı borik asite tek kademeli rekristalizasyon işlemi uygulanması, sülfat ve alkali değerlerini, LCD sektörü ve nükleer enerji sektörlerinde talep edilen limit değerlere indirememektedir. Literatürde, birden fazla rekristalizasyon işleminin uygulanmasının yüksek maliyet nedeniyle tercih edilmediği belirtilmektedir (Flores ve Valdez, 2010). Normal sülfatlı borik asiti demineralize suda çözerek tek kademeli rekristalizasyon uygulaması, ardından 2 kademeli yıkama işlemi uygulanması ve son kademede demineralize suda yıkama işlemi yapılması, sülfat, klor, amonyum, demir, sodyum, magnezyum, kalsiyum, potasyum ve lityum içeriklerinin 1 ppm altına düşürülmesini sağlamıştır. Kristalizatör üst taşkan, hidrosiklon üst akım ve vakumlu bant filtreden alınan zayıf çözeltiler geliştirilen prosesin atık çözeltileri olup, çözünmüş yüksek miktarda borik asit yanında teknik kalite borik asitten kaynaklanan tüm safsızlıkları içermektedir. Yüksek miktarda oluşan bu atık çözeltilerin prosese geri kazandırılması zorunludur. Bu amaca yönelik geliştirilen arıtma sistemi, tüm safsızlıkların gideriminde kilit rol oynar, hammadde olan borik asitin kaybını önler, çözme işleminde ihtiyaç duyulan demineralize suyun karşılanmasını sağlar (Tablo 9). Proses içi suların kapalı çevrim olarak kullanılması önemli ölçüde su tasarrufu sağlar. Dolayısıyla, geliştirilen proses çevreci ve ekonomik açıdan oldukça avantajlıdır.

İyon Değiştirme Yöntemi

İyon değiştirici reçinelere safsızlık giderimi, proses atık sularının arıtılması ve teknik kalite borik asitin saflaştırılması olmak üzere iki farklı amaçla çalışılmıştır.

Proses atık sularının arıtılarak tekrar çözme işlemine beslenmesinde elde edilen bulgular: İyon değiştirici reçinelerden geçirilen çözeltilerde borik asit kaybı gözlenmemiştir. Sülfat giderimi açısından tüm anyonik reçineleri benzer etki göstermiş olup, % 99,8 oranında iyon giderim verimi sağlanmıştır. Yüksek sıcaklığa dayanım, Na ve Fe giderim veriminde gösterdiği etkinlik ve nispeten düşük fiyatlı olması nedeniyle Amberlite IR120Na en uygun kuvvetli katyon değiştirici reçinedir. Purolite A100 ve Marathon Dowex anyon değiştirici reçineler ile arıtılmış çözeltilerdeki Cl içeriklerinin çok yakın olduğu, maliyet göz önünde tutulduğunda ise Purolite A100 reçinesi kullanmanın daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Geliştirilen iyon değiştirme yöntemi ile teknik kalite borik asitte başlıca impurite olan sülfat, klor, demir ve sodyum içeriği 1 ppm altına düşürülmektedir. Bu yöntemin avantajı kristal yıkama işlemine ihtiyaç duyulmamasıdır. Ayrıca, CN104743564 nolu patentle karşılaştırıldığında mevcut yöntem sayesinde birim zamanda yaklaşık 2 kat daha fazla borik asit üretimine olanak sağlamaktadır. Pilot ölçekli deneme üretim çalışmaları, arıtma sisteminin teknik ve ekonomik yönden endüstriyel ölçeğe taşınabilir nitelikte olduğunu göstermektedir.

Normal sülfatlı borik asitin saflaştırılması çalışmalarına ilişkin elde edilen bulgular: %12,5 konsantrasyonda borik asit içeren doygun çözeltiden, kristal yıkama işlemi yapılmadan elde edilen ürünlerin LCD sektörü ve nükleer santrallerde talep edilen spesifikasyonlara sahip olduğu belirlenmiştir. % 17,5 borik asit içeren doygun çözeltilerden elde edilen ürünlerin ise tek kademeli yıkama işlemine alınarak saflaştırılabileceği, ancak proses çalışma koşulları (yüksek sıcaklık, reçine dayanımı, vd.) göz önüne alındığında yüksek konsantrasyonda borik asit çözeltilerinin iyon değiştirme prosesi ile saflaştırılmasının teknik ve ekonomik yönden uygun olmayacağı sonucuna varılmıştır.

SONUÇLAR

Laboratuvar Ölçekli Üretimde Elde Edilen Sonuçlar

Tablo 6. Laboratuvar ölçekli üretilen yüksek saflıkta borik asit ürünlere ait analiz sonuçları

Numune adı		Na, ppm	SO_4, ppm	Cl, ppm	Fe, ppm	SiO_2, ppm	Pb, ppm	As, ppm
TÜBİTAK MAM Laboratuvar Ürünleri	**K1.1**	0,43	1,56	0,21	0,49	0,055	< 0,49	< 0,24
	K1.2	0,46	0,91	0,13	0,41	0,028	< 0,46	< 0,23
	K2.1	0,45	0,52	0,36	0,44	0,125	< 0,46	< 0,23
	K2.2	0,46	< 0,31	0,13	0,49	0,083	< 0,48	< 0,24
	K3.1	0,50	0,39	0,22	0,40	0,051	< 0,45	< 0,22
	K3.2	0,36	< 0,30	0,56	0,18	0,009	< 0,46	< 0,23
	K4.1	0,30	0,32	0,19	0,47	0,039	< 0,46	< 0,23
	K4.2	0,31	0,64	0,17	0,64	0,151	< 0,45	< 0,22
	K5.1	0,28	< 0,30	0,1	0,40	0,019	< 0,46	< 0,23
	K5.2	0,25	< 0,30	0,11	0,49	0,017	< 0,45	< 0,22
	K6.1	0,26	< 0,30	0,27	0,55	0,019	< 0,46	< 0,23
	K6.2	0,29	0,47	0,1	0,49	0,035	< 0,46	< 0,23
Ticari Ürünleri	**NS (İtalya)**	0,30	< 0,29	0,13	0,83	0,87	< 0,45	< 0,22
	EC (İtalya)	0,37	< 0,30	0,56	0,72	0,141	< 0,46	< 0,22
	Merck	13,02	17,3	8,62	0,64	0,706	< 0,44	< 0,23
	Teknik BA Emet	10,81	229,2	1,8	2,34	0,912	< 0,44	< 0,22

Tablo 7. İyon değiştirme yöntemi ile % 12,5 borik asit çözeltisinden elde edilen borik asit ürünlerine ait analiz sonuçları

Safsızlık türü	Purolite 100H – Purolite A100 (ppm)	Relite CF-ReliteA100 (ppm)	Amberlite IR120Na-Marathon Dowex (ppm)
Na	0.45	0.49	0.45
Mg	< 0.58	< 0.61	< 0.56
Ca	< 1.92	< 1.68	2.80
K	< 1.16	< 1.22	< 1.13
Li	< 0.1	< 0.1	< 0.1
SO_4	0.35	0.37	0.34
Cl	0.07	0.07	0.07
Fe	0.30	0.43	0.45

Pilot Ölçekli Deneme Üretimde Elde Edilen Sonuçlar

Tablo 8. Pilot ölçekli üretilen borik asit ürünlerinin analiz sonuçları

Safsızlık türü	Birim	Değer	Ölçüm Metodu
Na	ppm	0,45	İyon kromatografisi
Mg	ppm	0,40	İyon kromatografisi
Ca	ppm	0,55	İyon kromatografisi
K	ppm	<0,1	İyon kromatografisi
Li	ppm	<0,1	İyon kromatografisi
SO_4	ppm	0,85	İyon kromatografisi
Cl	ppm	0,2	İyon kromatografisi
NH_4	ppm	<0,1	İyon kromatografisi
Fe	ppm	0,3	Kolorimetrik yöntem (UV spektrofotometre ile)
As	ppm	<0,2	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi-Hidrür
Pb	ppm	<0,5	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi-Grafit

Tablo 9. Pilot ölçekli arıtma sisteminde arıtılan çözeltilerin analiz sonuçları

Bileşen	Birim	Hidrosiklon Üst Akım A	Kristalizatör Üst Taşkan B	Filtre Çıkışı C	Arıtmaya giren A+B+C	Arıtılan çözeltinin bileşimi
H_3BO_3	(g/L)	93	94	64	93	92,8
SO_4	ppm	27	26	22	24	0,5
Cl	ppm	0,9	0,9	0,6	0,9	0,5
Na	ppm	2,8	2,9	1,6	3,6	2
Ca	ppm	3,1	3,0	2,4	3,1	0,1
Mg	ppm	1,8	1,7	1,4	1,7	0,1
Li	ppm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NH_4	ppm	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K	ppm	0,3	0,4	0,18	0,2	0,1
Fe	ppm	0,9	0,8	0,6	0,8	0,2
Pb	ppm	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
As	ppm	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

Ön Fizibilite Çalışmasının Sonuçları

Yılda 50.000 ton üretim, 1000 $/ton satış fiyatı ve 12.322.849 $ sabit sermaye yatırımında, projenin yıllık net bugünkü değeri 71,275,348 $/yıl, iç karlılık oranı % 57, fayda maliyet oranı 1.32 ve geri ödeme süresi 2 yıl hesaplanmıştır. Yatırım projesi yılda ortalama 10.233.216 $ net nakit akım sağlayacaktır. Yatırımdan bir yılda sağlanacak net katma değer 15.971.389 $'dır.

Yatırım konusu olan düşük alkali ve düşük sülfatlı borik asit üretim tesisinin üretim sürecinde zehirli gaz toz kimyasal ve kirletici çıkmamaktadır. Bor içeren proses atık çözeltileri deşarj edilmeden tesis içinde arıtılmakta ve yeniden kullanılabilmektedir. Tesis için ihtiyaç duyulacak hammadde yurt içinden karşılanabilmekte olup, üretim açısından kritik bir malzemenin ya da ekipmanın yurt dışına bağımlılığı bulunmamaktadır. Bu nedenle yatırımın sürdürülebilirliğini engelleyecek olumsuz bir durum söz konusu değildir.

TEŞEKKÜR

111G072 nolu borik asit projesi ile ilgili olarak, Kamu Kurumları Araştırma ve Geliştirme Projelerini Destekleme Programı (1007 Programı) çerçevesinde finansal destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK), projeye finansal destek yanında uygulama olanağı sağlayan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne, projeye danışmanlık yapan Sayın Prof. Dr. Nusret Bulutçu'ya ve Sayın Prof. Dr. Ersan Kalafatoğlu'na, projenin başarı ile tamamlanmasında üstün gayret gösteren proje ekiplerine (TÜBİTAK MAM Kimyasal Teknoloji Enstitüsü (PYK 1): Abdullah Zahid Turan, Ahmet Baykan, Caner Yürüdü, Arsun Artel, Ahmet Çelikkol, Alaattin Yılmaz, ETİ MADEN Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı (PYK 2): Fazlı Cabbar Metin, Göknur Karakoç, Bilal Şentürk, Onur Ünaldı, Tuncay Bircan, Nuray Demirel, Erhan Tektaş, Mustafa Barış, Derya Maraşlıoğlu, Tacettin Akbunar, Çağlar Ateş, Ersan Ayten, Celal Demirbağ), pilot tesis çalışmalarının yürütülmesine destek olan Kırka Bor İşletme Müdürlüğü yönetimine ve çalışanlarına, ekipman tedariğinde destek olan Bandırma Bor İşletme Müdürlüğü yönetimine ve çalışanlarına, hammadde tedariğinde destek olan Emet Bor İşletme Müdürlüğü yönetimine ve çalışanlarına, projeye göstermiş oldukları ilgiden ve sağladıkları desteklerden dolayı çok teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Bertocci, P., Mazzinghi, P., Method For Producing Pure Boric Acid, US Patent, Patent, No: 5084260A, 1992.

Bodur, N.K., İbişoğlu, G., Üstüner, D.T., Düz Panel Ekran Teknolojileri [TFT LCD, LED LCD, OLED] ve Bor, ETİ Maden Stratejik Planlama Müdürlüğü, Planlama ve Bilgi İşlem Dairesi Başkanlığı Araştırma Raporu, Şubat 2010.

Elbeyli, İ.Y ve Bilen, M., Düşük Alkali ve Düşük Sülfat İçeren Borik Asit Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi, Proje No: 111G072, Proje Sonuç Raporu, 05/07/2018.

Flores, H., Valdez, S., Purification of Boric Acid by Washing, Handbook on Borates: Chemistry, Production and Application, ISBN: 978-1-60741-822-1, Editor: M.P. Chung, Nova Science Publishers, Inc. pp. 399-408, 2010.

https://technology.ihs.com/api/binary/. Uno, T., Display Glass Market Tracker, İHS 2015

http://www.etimaden.gov.tr

http://www.scl.it/en/homePage.html

http://www.russianbor.com/salesmarketing/products/boric-acid-grade-a/

http://www.borax.com/pioneer17.html Funahashi, M., "The Boron Behind Your Little Screen", Pioneer Magazine, January 1997.

http://www.mhcmp.com/newslist.asp?id=331 The Preparation of High Purity Boron Compounds Products, 2012.

TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF THE LOW-CONCENTRATION BORIC ACID AND ZDDP LUBRICATING OIL MIXTURES

Doğuş ÖZKAN[1], M.Alper YILMAZ[2], Egemen SULUKAN[1]

[1]National Defense University, Turkish Naval Academy, 34942 Tuzla-İstanbul / TURKEY, (e-mail: dozkan@dho.edu.tr, esulukan@dho.edu.tr)

[2]Barbaros Naval Science and Engineering Institute, National Defense University, 34942, Tuzla, Istanbul, Turkey, (e-mail:mayilmaz@dho.edu.tr)

ABSTRACT

In this study, low concentration boric acid-base oil and ZDDPs-base oil mixtures were investigated with a ball on flat reciprocating tribometer to evaluate their tribological performances. The tribological performances of 1, 3 and 5 % additive, and base oil mixtures were evaluated at boundary lubrication condition in three main contexts including wear rates, surface tribochemistry, and friction. Results showed that there was no significant difference between boric acid and ZDDPs friction coefficients (COF). Boric acid showed good anti-wear resistance against base oil, however, it has a poor wear resistance when compared to ZDDP and it can't be an alternative additive alone to ZDDPs.

Keywords: Lubricant additives, boundary lubrication condition, ZDDP, tribochemistry, boric acid, AFM.

INTRODUCTION

Fully formulated lubricating oil, used in internal combustion engines (ICEs), consists of 80-95% base oil and 5-20% additive to reduce wear and friction of sliding engines components [1, 2]. The base oil has two types which are produced by chemical synthesis (synthetic base oil) and distillation of crude oil (mineral base oil), and different kinds of additives are added to the base oil to improve the specification of base oil to reduce wear and friction. The most common additive used to reduce wear is Zinc dithiophosphate (ZDDP) and this additive added about 10% in weight into the formulated oils [3, 4]. Under load and heat, ZDDP decomposes and forms protective tribofilm which consist of zin polyphosphate, metaphosphate, and metal sulfate compounds by chemical bonding and reaction of Zn, P, O and S elements on sliding surfaces [5-7]. However, tribofilm is inadequate to protect sliding components such as a cylinder-piston ring, cam tappets, bearings at boundary lubrication condition in case of insufficient lubrication, where resulted in metal to metal contact [8, 9]. This hinders a higher level of wear and material loss [10]. Furthermore, environmental regulations have forced oil manufacturers to explore alternative ZDDP-free oil additives due to the environmental hazard and engine catalysis poisoning of ZDDP [11]. Chemical bonding of Zn and P form glassy ZnP compound which blocks the pores of engine catalysis and it reduces the efficiency of the catalysis [12]. Therefore, ZDDP concentration should be decreased or completely removed from the lubricating oil [13]. In order to achieve ZDDP free anti-wear additive, researches have still continued over the last decade [14, 15]. Due to its good chemical bonding with oxygen and nitrogen, boron is a candidate to become an anti-wear additive by using B_2O_3 and BN [16, 17]. Boron reacts metal surface and forms metal borides anti-wear layer which provides friction and wear reduction [18]. Moreover, this layer decreases adhesion of the sliding surfaces and, thanks to this layer, it provides adhesion and abrasion wear protection [19]. In this study, the tribological performance of boron-base oil and ZDDP-based oil mixtures were compared with tribometer tests at boundary lubrication condition to investigate boron-based environment-

friendly anti-wear additive. Lubricating oil mixtures were tested with tribometer tests to evaluate wear rates and friction coefficient of these mixtures on AISI52100 steel. Morphological and tribochemical changes were investigated by microscopic and spectroscopic analysis. According to the test results, low concentration boric acid and ZDDP oil mixtures showed both similar COF values. Boric acid showed wear and friction reduction against base oil however, its antiwear performance was low when compared to ZDDP.

METHODS

Test samples and tribometer test parameters

Mineral base oil was used for low-concentration ZDDP and boric acid H_3BO_3 oil mixtures which its specification are shown in Table 1.

Table 1. Specifications of the mineral base oil.

Property	Unit	Typical Value
Viscosity @100/40 °C	mm^2/s	5.9/32
Viscosity index	-	128
Pour point	°C	-15
Flashpoint	°C	240
Noack Volatility	% -w	5.7
Density at 15 °C	kg/m^3	841

The commercial fully formulated ZDDP containing calcium as a detergent and sulfated ash (manufactured by Lubrizol) was used to sample preparation (see chemical characteristics of ZDDP in Table 2).

Table 2. Chemical characteristics of ZDDP.

Property	Unit	Typical Value
Base number	mgKOH/gram	83
Calcium	% weight	2.67
Nitrogen	% weight	0.77
Phosphorus	% weight	0.74
Sulfated ash	% weight	10.3
Sulfur	% weight	2.1
Zinc	% weight	0.81

The 1, 3, 5% by weight boric acid was added to 25 ml of mineral base oil and stirred for 1 hour 100 °C and 500 rpm in magnetic stirrer. ZDDP was added 1, 3, 5 by weight to 25 ml of mineral base oil and mixed at 200 rpm ambient temperature for 1 hour. AISI 52100 ball bearing steel has 559 HV hardness and Rq=340 nm was chosen as a sample. Alumina (Al_2O_3) Ball was used as the counter surface which has Rq=1600 nm quadratic surface roughness measured by Atomic force microscopy (AFM) and it has 1300 HV hardness. Tribometer tests were performed with UTS 10/20 tribometer linear reciprocating ball on plate module. 25 N normal load, 20 mm/s sliding speed with 5 mm stroke and 400 meter total sliding distance were chosen for tribometer tests (see Fig. 1). To achieve the boundary lubrication regime, 0,5 cc lubrication oil was dropped on the surface and heated to 100 °C and then tests were started.

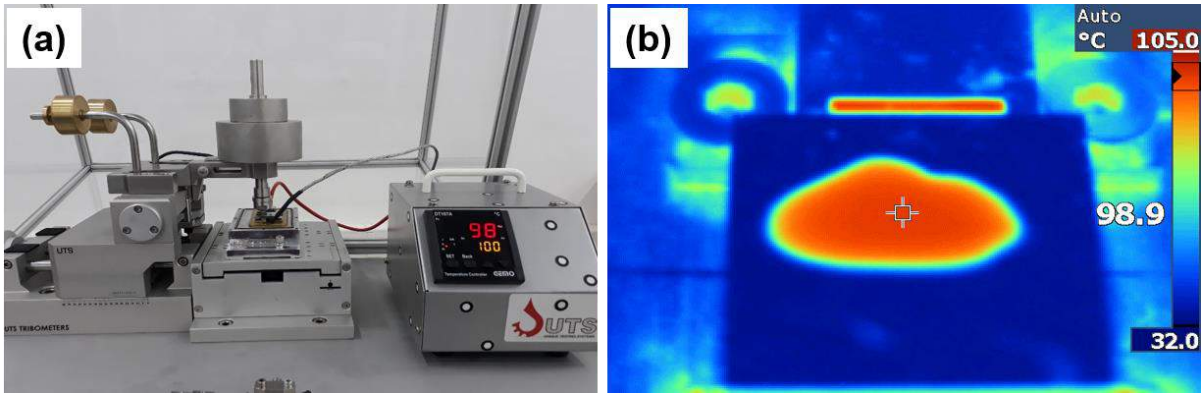


Figure 1: (a) Tribometer and heating control unit, (b) thermal camera image of lubricating oil on the sample surface at the beginning of the test.

Surface analysis and tribochemical characterizations

The surfaces of the tested samples were investigated by optical microscopy (Nikon LV-150) to evaluate the surface morphology changes. The tribochemical analysis evaluated by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray (SEM/EDX) and wear volume measurements were performed optical profilometer (Nanofocus).

RESULTS AND DISCUSSION

The COF results of base oil, boric acid-base oil and ZDDP were evaluated by tribometer test and shown in Fig. 2. COF of base oil was approximately 0.25. For all tests, similar COF values were observed for boric acid and ZDDP lubricating mixture, which were around 0.11.

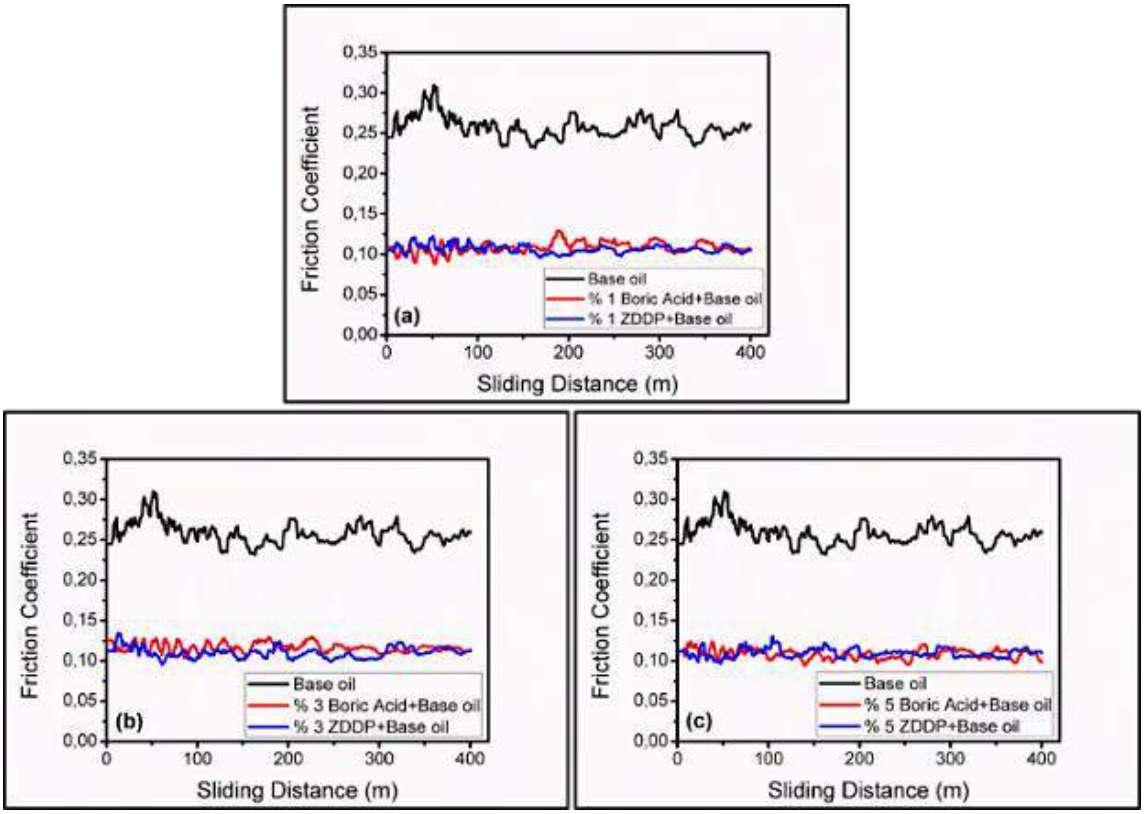


Figure 2: COF results of lubrication oil (a) base oil, 1% ZDDP-base oil and %1Boric acid-base oil (b) base oil, 3% ZDDP-base oil and %3 Boric acid-base oil (c) base oil, 5% ZDDP-base oil and %3 Boric acid-base oil

Fig. 3 shows wear profile and wear volume measurements of the steel substrates, which tested with base oil and boric acid-base oil. The steel substrate tested with base oil showed the highest wear volume ($4.56x10^{-2}$ mm^3), when compared to boric acid-base oil tested substrates. It can

also be observed from the wear volume results that the increase in the concentration of the boric acid in base oil slightly increased the wear volume of the steel substrates. When looking to wear volumes of the steel substrates tested with ZDDP-base oil, similar wear volumes were observed (see Fig. 4). Contrary to boric acid concentration, increase in ZDDP concentration in base oil decreased the wear volumes. Wear rates of the substrates were calculated by Archard's wear rate equation (see Eq. (1))

$$W_R = \frac{V}{F.D} \tag{1}$$

, where V is the wear volume, F, is the normal load, D, is the sliding distance. Wear rates of the substrates are shown in Fig. 5. It can be seen that base oil had the highest wear rate when compared to boric acid and ZDDP added to the base oil. This result clearly shows the strength of anti-wear additives to protect sliding surfaces from the wear.

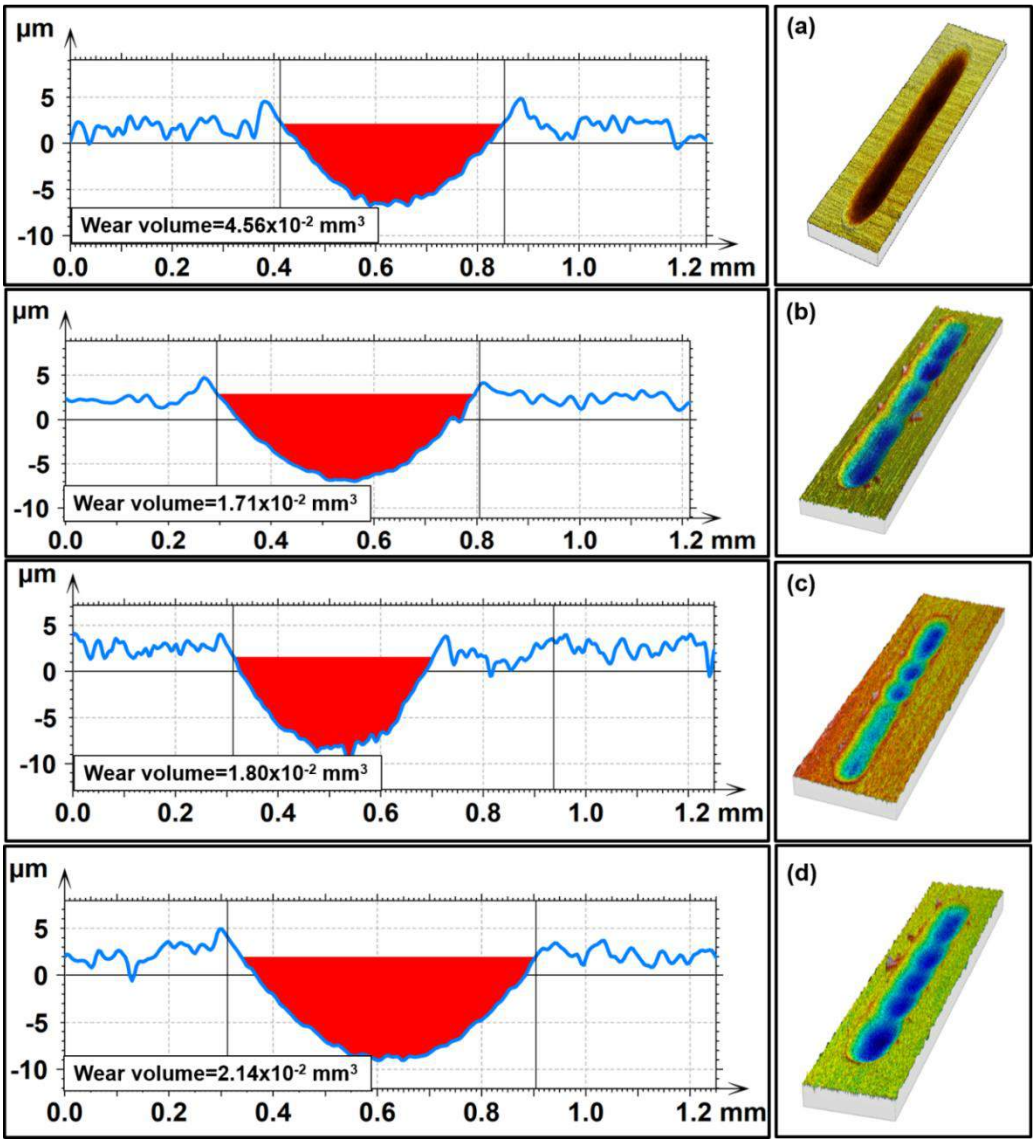


Figure 3: Wear profile and volume measurements of the steel samples tested with base oil and boric acid-base oil, (a) base oil, (b) 1 % boric acid-base oil (c) 3 % boric acid-base oil, (d) 5 % boric acid-base oil.

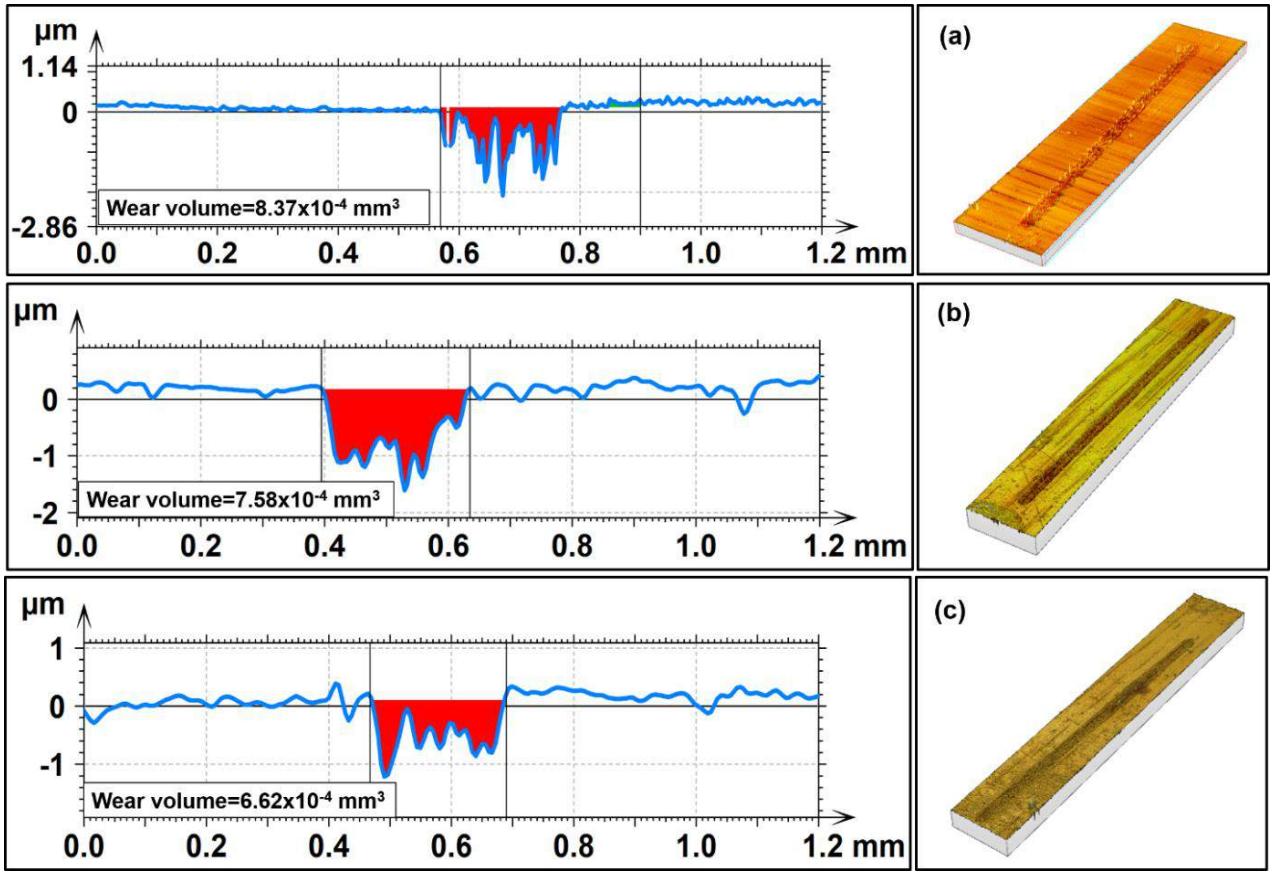


Figure 4: Wear profile and volume measurements of the steel samples tested with ZDDP-base oil, (a) 1 % ZDDP-base oil (b) 3 % ZDDP-base oil, (c) 5 % ZDDP-base oil.

However, boric acid-base oil showed four times higher wear rate against ZDDP-base oil. Boric acid reduced the wear rate of the surface when compared to ZDDP.

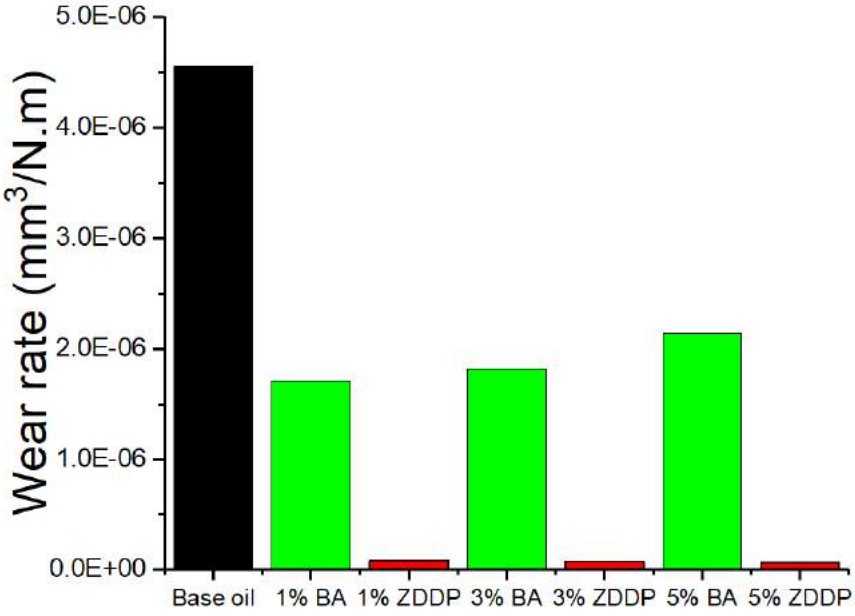


Figure 5: Wear rates of the substrates tested with ZDDP, boric acid-base oils and base oil.

Boron was detected in SEM/EDX analyses of substrates, which tested with Boric acid-base oil (see Fig. 6). This shows that boron reacted with the metal surface and formed anti-wear tribofilm on the surfaces. Increase in boron concentration slightly increased the boron density in the tribofilm as it can be inferred from the detected boron ratios, which were 11.24, 12.85, 15.49 % in atomic for 1, 3, 5 % Boric acid-base oil, respectively.

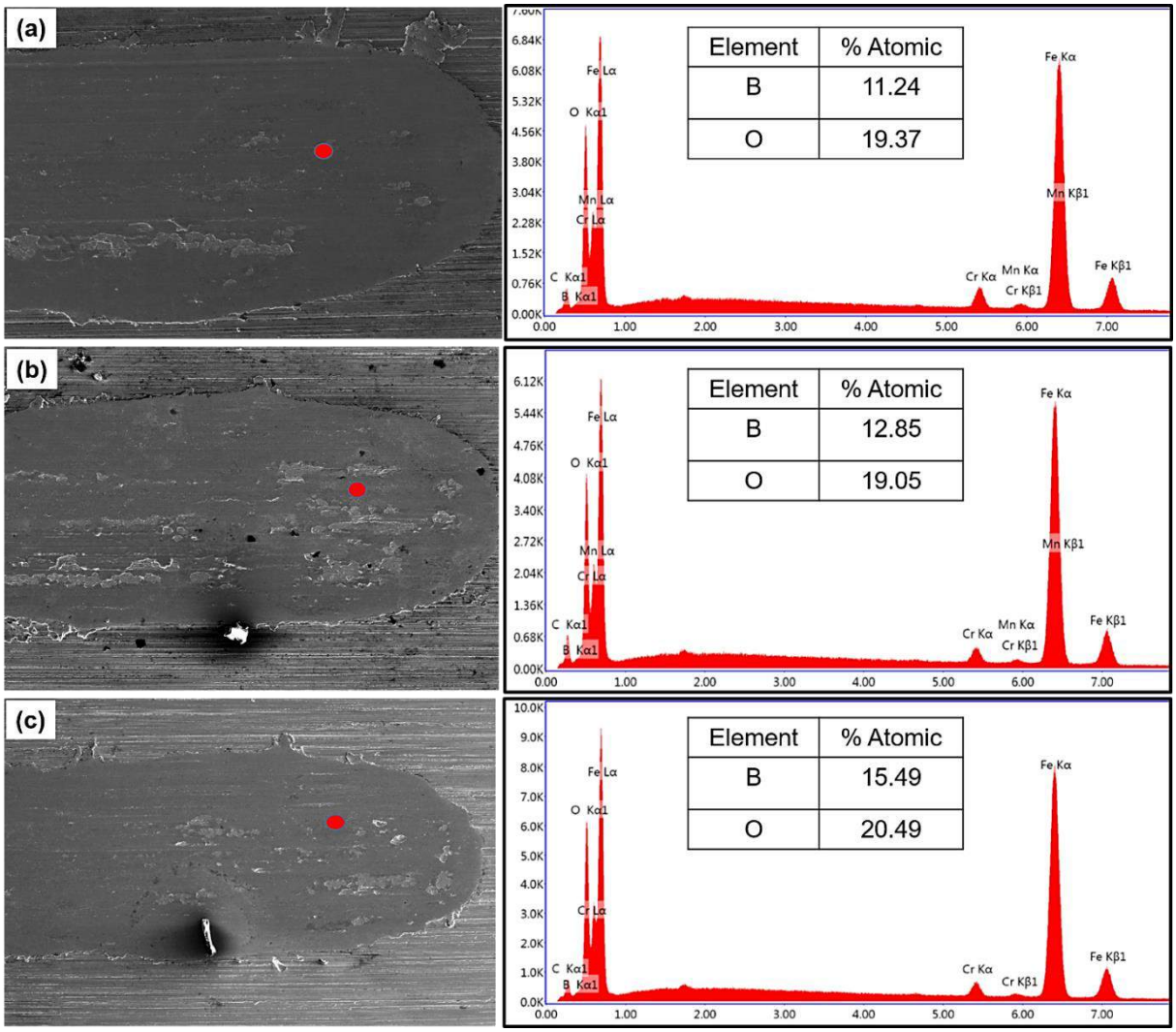


Figure 6: SEM/EDX analyses of wear scars (red dots labeled the EDX spectra in the SEM image), (a) 1 % Boric acid-base oil, (b) 3 % Boric-acid base oil, (c) 5 % Boric acid-base oil.

Zn, P, S, and Ca elements were detected on the surfaces of substrates tested with 1, 3 and 5 % ZDDP-base oil due to the decomposition of the ZDDP (see Fig. 9). This shows that decomposition of the ZDDP formed anti-wear tribofilm, which composed of P, Zn, and S elements. Furthermore, the increase in ZDDP concentration increased Zn, P and S element quantities in the tribofilms. The existence of Ca element in the tribofilm shows that Ca, used as a detergent was reacted with surfaces.

CONCLUSIONS

Both boric acid and ZDDP lowered the COF value and showed similar COF values. However, when compared to boric acid with ZDDP, the anti-wear efficiency of boric acid was very poor. Therefore, boric acid cannot be used as antiwear additive alone, but the antiwear performance of the boric acid can be increased by using a different type of additives such as MoS_2.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to Dr. Barış Yağcı from KUYTAM of Koç University for SEM and XPS analyses and OPET Fuchs for lubricating oil support.

REFERENCES

[1] Taylor, C.M., Engine Tribology: Elsevier Science, Elsevier, Melbourne, 1993.
[2] Srivastava, K.D., Agarwal, A.K., Kumar, J., Effect of liner surface properties on wear and friction in a non-firing engine simulator, Wear, 28 (1), 1632-1640, 2007.
[3] Pawlak, Z., Tribochemistry of Lubricating Oils. Elsevier Science, New York, 2003.
[4] Mang, T., Dresel, W., Lubricants and Lubrication, WILEY-VCH GmbH, 2007.
[5] Barnes, A.M., Bartle, K.D. and Thibon, V.R.A., A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPs): characterization and role in the lubricating oil, Tribology International, 6, 389-395, 2001.
[6] Hsu, S.M., Gates, R.S., Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism, Tribology International, 38, 305–312, 2005.
[7] Nicholls, M.A., Do, T., Norton P.R., Kasrai, M. ve Bancroft, M.G., Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates, Tribology International, 38, 15-39, 2005.
[8] Priest, M., Taylor, C.M., Automobile engine tribology-approaching the surface, Wear, 241, 193-203, 2000.
[9] Nayak, N., Lakshminarayanan, P.A., Babu, M.K.G., Dani, A.D., Predictions of cam follower wear in diesel engines, Wear, 260, 181–192, 2006.
[10] Özkan, D., Tribological behavior of the boron succinimide on cylinder liner and piston ring surfaces, Meccanica, 53:2861-2882, 2018.
[11] ACEA European Oil Sequences (2012) Service fill oils for gasoline engines light duty diesel engines, engines with after treatment devices and heavy duty diesel engines. ACEA European Oil Sequences, Bruxelles.
[12] Wilkins, A.J.J., Hannington, N.A., The effect of fuel and oil additives on automobile catalyst performance, Platin Metals, 34, 16–24, 1990.
[13] Lin, P., Barber, G., Zou, Q., Anderson, A.H. Jr, Tung, S., Quintana, A., Friction and wear of low-phosphorus engine oils with additional molybdenum and boron compounds, measured on a reciprocating lubricant tester. Tribology Transaction, 51(5), 659–672, 2008.
[14] Katafuchi, T., Shimizu, N., Evaluation of the anti-wear and friction reduction characteristics of mercapto carboxylate derivatives as novel phosphorous-free additives, Tribology International, 40, 1017–1024, 2007.
[15] Hu, J.Q., Wei, X.Y., Dai, G.L., Fei, Y.W., Xie, F., Zong, Z.M., Tribological behaviors and mechanism of sulfur and phosphorus-free organic molybdate ester with zinc dialkyldithiophosphate, Tribology International, 41:549–555, 2008.
[16] Junbin, Y., Antiwear function and mechanism borate containing nitrogen, Tribology International, 30(6), 387-389, 1997.
[17] Kimura, Y., Wakabayashi, T., Okada, K., Wada, T., Nishikawa, H., Boron nitride as a lubricant additive, Wear, 232, 199–206, 1999.
[18] Erdemir, A., Fenske, G.R., Erck, R.A., Nicholas, F.A., Bush, D.E., Tribological properties of boric acid and boric-acid-forming surfaces, Part II, mechanisms of formation and self-lubrication films on boron and boric oxide-containing surfaces, Lubr. Eng, 47, 179-183, 1991.
[19] Deshmukh, P., Lovell, M., Sawyer, G.W., Mobley, A., On the friction and wear performance of boric acid lubricants combinations in extended duration operations, Wear, 260, 1295-1304, 2006.

THE WEAR RESISTANCE INCREASE OF BORIC ACID SYNTHETIC BASE OIL MIXTURE BY ADDING MoS_2

M.Alper YILMAZ[1], Doğuş ÖZKAN[2], Egemen SULUKAN[2]

[1]Barbaros Naval Science and Engineering Institute, National Defense University, 34942, Tuzla, Istanbul, Turkey, (e-mail:mayilmaz@dho.edu.tr)

[2]National Defense University, Turkish Naval Academy, 34942 Tuzla-İstanbul / TURKEY, (e-mail: dozkan@dho.edu.tr, esulukan@dho.edu.tr)

ABSTRACT

In this study, 5% boric acid based oil, 5% boric acid + 5% molybdenum disulfide and 5% ZDDP base oil were tested in tribometer under boundary lubrication regime and their tribological performances were examined in terms of friction and wear rates. According to the results of the tests, there were no significant differences in friction coefficients between 5% boric acid based oil and %5 boric acid + %5 molybdenum disulfide based oil while the 5%ZDDP had the lowest COF. In addition, the antiwear performance of the 5% boric acid + 5% molybdenum disulfide base oil was close to 5% ZDDP base oil. It has been observed that the wear performance of boric acid can be increased by MoS_2.

Keywords: Lubricant additives, boundary lubrication condition, MoS_2, tribochemistry, boric acid, AFM.

INTRODUCTION

Friction and wear are important issues that reduce the effective life of the engine sliding components on each other which are also the source of the energy and material losses [1]. Especially in internal combustion engines (ICEs), 33% of produced energy dissipates with frictional energy losses [2]. Therefore, in order to reduce friction and prevent ICEs from wear, commercial lubrication oils are used which form a protective tribofilm between the surfaces of sliding engine parts. Lubricating oil contains certain amounts of the anti-wear additive such as MoDTP, MoDTC, and ZDDP which are responsible for friction reduction and wear resistance [3]. However, MoDTP and ZDDP are environmentally harmful because of the sulfur and phosphorus content and environmental regulations force to lubricating oil manufacturers to reduce the content level of these additives [4]. Furthermore, due to insufficient lubrication in the boundary lubrication regime, tribofilm could be broken down in ICEs. Thus, metal to metal contact starts with the asperity interaction between sliding surfaces. To avoid tribofilm broke down and increase the anti-wear and friction properties of the lubricating oil, different anti-wear additives have been investigated such as MoS2 and Boric acid (H_3BO_3) [5, 6]. Especially, Boric acid (H_3BO_3) has been investigated in many studies as a potential lubricant additive in the light of lubricating properties and friction reduction [7]. In this study, the tribological performance of Boric acid (H_3BO_3) and Boric acid (H_3BO_3) + MoS2 was compared to ZDDP by tribometer tests, microscopic and spectroscopic methods to find out being a possible additive candidate instead of ZDDP. Results showed that (H_3BO_3) + MoS2 and (H_3BO_3) alone did not show a good friction reduction against ZDDP, however, the anti-wear capability of (H_3BO_3) + MoS2 is close to ZDDP.

METHODS

Oil Preparation

Polyalphaeolin (PAO) synthetic base oil (see the specification fo the POA in Table 1) was used as base oil for boric acid and boric acid- MoS_2 lubricating oil mixtures. 5% in weight boric acid was added into the 15 ml isopropyl alcohol and stirred at 50 °C 400 rpm for 15 minutes

with a magnetic stirrer. Then 20 ml of PAO was added into this mixture and stirred at 500 rpm until the alcohol was evaporated. Moreover, 5% in weight MoS_2 was added into half of the boric acid-based oil mixture (10 ml) and stirred at 400 rpm for 1 hour. 5% in weight commercial ZDDP (manufactured by Librizol and see the specification of the ZDDP in Table 1) was mixed with 20 ml of base oil and stirred for 2 hours at room temperature.

Table 1 Synthetic base oil (PAO) and oil additive ZDDP properties

Base oil properties	Unit	Typical Value	ZDDP properties	Unit	Typical Value
Viscosity @100/40 °C	mm^2/s	3.9/16.8	Base number	mgKOH/gram	83
Viscosity index	-	124	Calcium	% weight	2.67
Pour point	°C	-68	Nitrogen	% weight	0.77
Flashpoint	°C	226	Phosphorus	% weight	0.74
Noack Volatility	% -w	13.4	Sulfated ash	% weight	10.3
Density at 15 °C	kg/m^3	817.21	Sulfur	% weight	2.1
---	---	---	Zinc	% weight	0.81

Test Sample and Tribometer test

12541 tool steel, which has 248,8 GPa elastic modulus and 8,2 GPa hardness was chosen as test samples. The samples were polished to Rq=11.86 nm quadratic surface roughness (measured with atomic force microscopy (AFM)) with mechanical polisher using the diamond suspensions. The counter surface was 52100 steel ball with a 6 mm diameter and its roughness was Rq=244.31 nm. UTS 10 /20 tribometer with the linear reciprocating ball on disk module was used in tribometer tests. Tribometer tests were performed at 25 N normal load, 20 mm/s m/s sliding speed, 5 mm stroke, and 100-meter total sliding distance. For each test, 0.5 cc lubricating oil dropped to sample surface and sample was heated to 100 °C. Hertzian contact pressure was calculated by using equation (1)[8]. To determine the boundary lubrication regime, lambda ratio (λ) and minimum film thickness (h_{min}) were calculated via the Dowson Hamrock's formula (2,3)[9]. Here, calculated h_{min}= 98.6 nm and lambda ratio were 0.37 under 1.98 GPa Hertzian contact pressure. Thanks to the calculated lambda ratio λ <1, the tests were performed at the boundary lubrication regime [10].

$$P_{max} = \frac{1}{\pi}\left(\frac{6xLxE'^2}{R^2}\right)^{1/3} \quad (1)$$

$$\lambda_{min} = \frac{h_{min}}{(R_{qb}^2+R_{qs}^2)^{1/2}} \quad (2)$$

$$h_{min} = 2.65x\frac{\alpha^{0.54}(\eta_0 U)^{0.7}R^{0.43}}{E'^{0.03}L^{0.13}} \quad (3)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Evaluation of Friction Coefficient and Wear

Fig.1 shows the COF results and the COF of H_3BO_3 + MoS2 was 0.24 until the 20 m sliding distance and then, it increased from 0.35 to 0.37. H_3BO_3 showed a steady-state COF regime around 0.36 at the tribometer test. %5 ZDDP base oil mixture showed the lowest COF of 0.25.

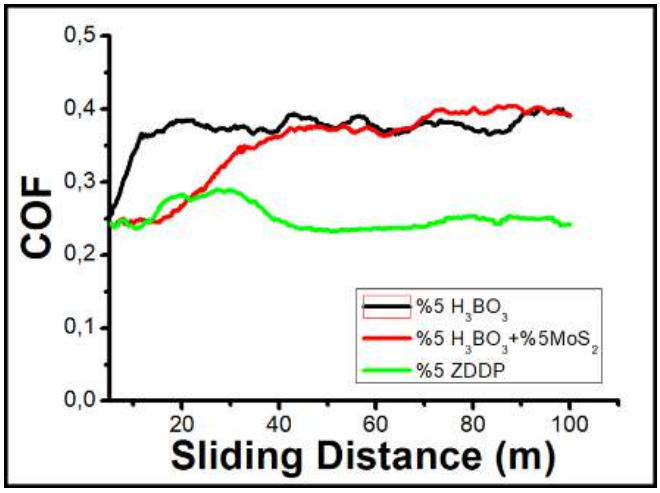


Fig.1: COF results of lubrication oil with 5% H_3BO_3 , 5% H_3BO_3 + 5% MoS_2 and %5 ZDDP oil additives

Material losses of the samples were evaluated by optical profilometer analysis (see Fig. 2). According to Fig. 2, 5% H_3BO_3 + 5% MoS_2 base oil has a lower level of wear volume than 5% H_3BO_3, while the ZDDP has the lowest wear volume. Furthermore, according to the wear scar profiles seen in Fig. 2, abrasive wear is the dominant wear mechanism for all lubricating mixtures. The wear rates of the oil mixtures are calculated by Archard's equation (see Eq.4). Similar wear rates were obtained for H_3BO_3 + 5% MoS_2 and %5 ZDDP (see Fig. 3). It can be observed from the wear rates that MoS_2 addition into 5% H_3BO_3 increased the antiwear property of H_3BO_3 notably.

$$w_R = \frac{V}{F.D} \tag{4}$$

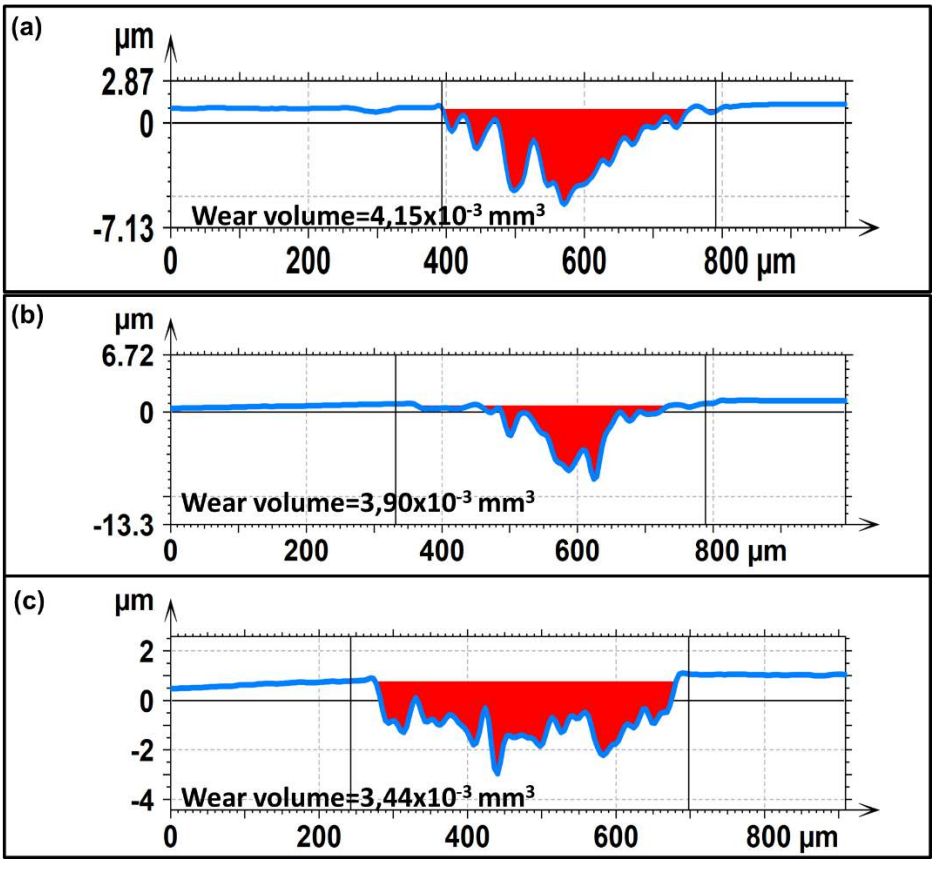


Fig. 2: Wear volume of (a) 5% H_3BO_3, (b)5% H_3BO_3 + 5% MoS_2 and (c) %5 ZDDP base oil

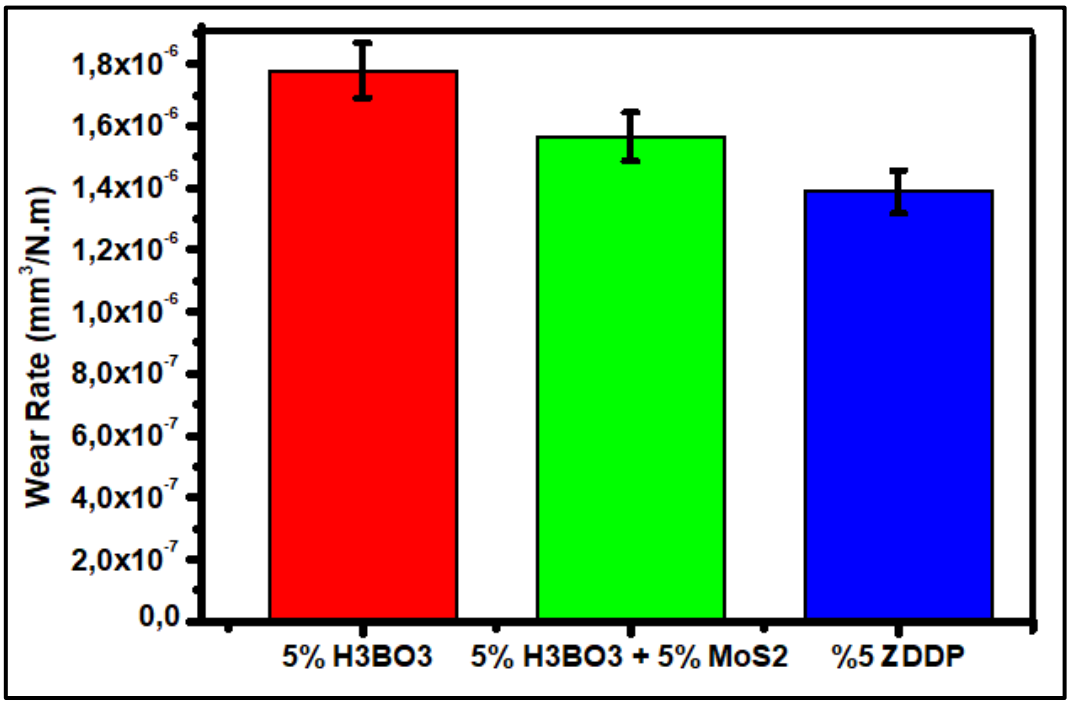


Fig. 3: Wear rates of the samples tested with 5% H_3BO_3, 5% H_3BO_3 + 5% MoS_2 %5 ZDDP oil additives.

Surface Analysis of Wear Scar

Fig. 4 shows that the optical microscope images of wear scars of the base sample and ball surfaces. According to analysis, blue areas inside the wear scars shows tribofilm formation. When looking at the diameter measurements of the worn area of the balls, it can be observed that the % 5 ZDDP had the minimum diameter, which shows the best wear protection and consistence with the wear rates.

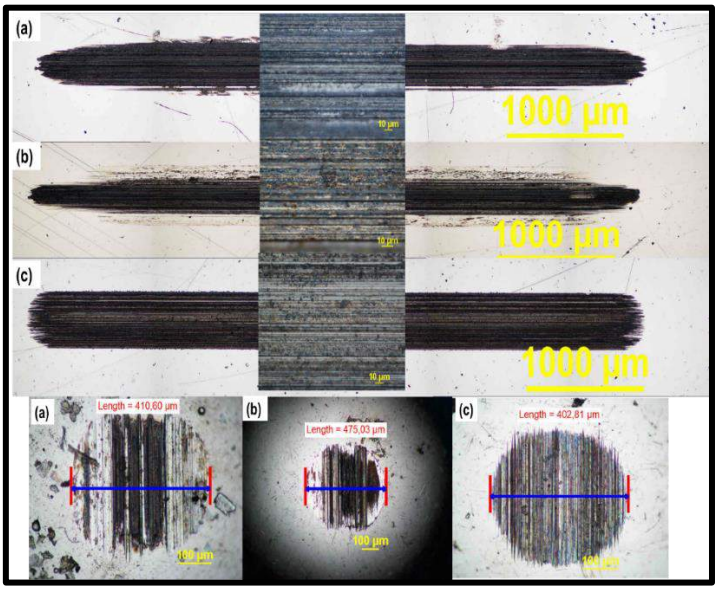


Fig.4: Optical microscopy analyses of wear scars and counter surfaces,(a) tested with 5% H_3BO_3 ,(b) 5% H_3BO_3 + 5% MoS_2 and (c) %5 ZDDP base oil

According to do SEM/EDX mapping analysis (see Fig. 5), Boron was detected on the %5 Boric lubricated surface showing the decomposition of Boric acid under load and heat (see Fig. 5(a)). Mo and S elements show that MoS_2 reacted with the sample surface, on the contrary, Boron could not be detected on the surface (see Fig. 5 (b)). In addition, detected P, S, and O show the existence of ZDDP derived tribofilm which provided the lowest wear rate (see Fig. 5 (c)).

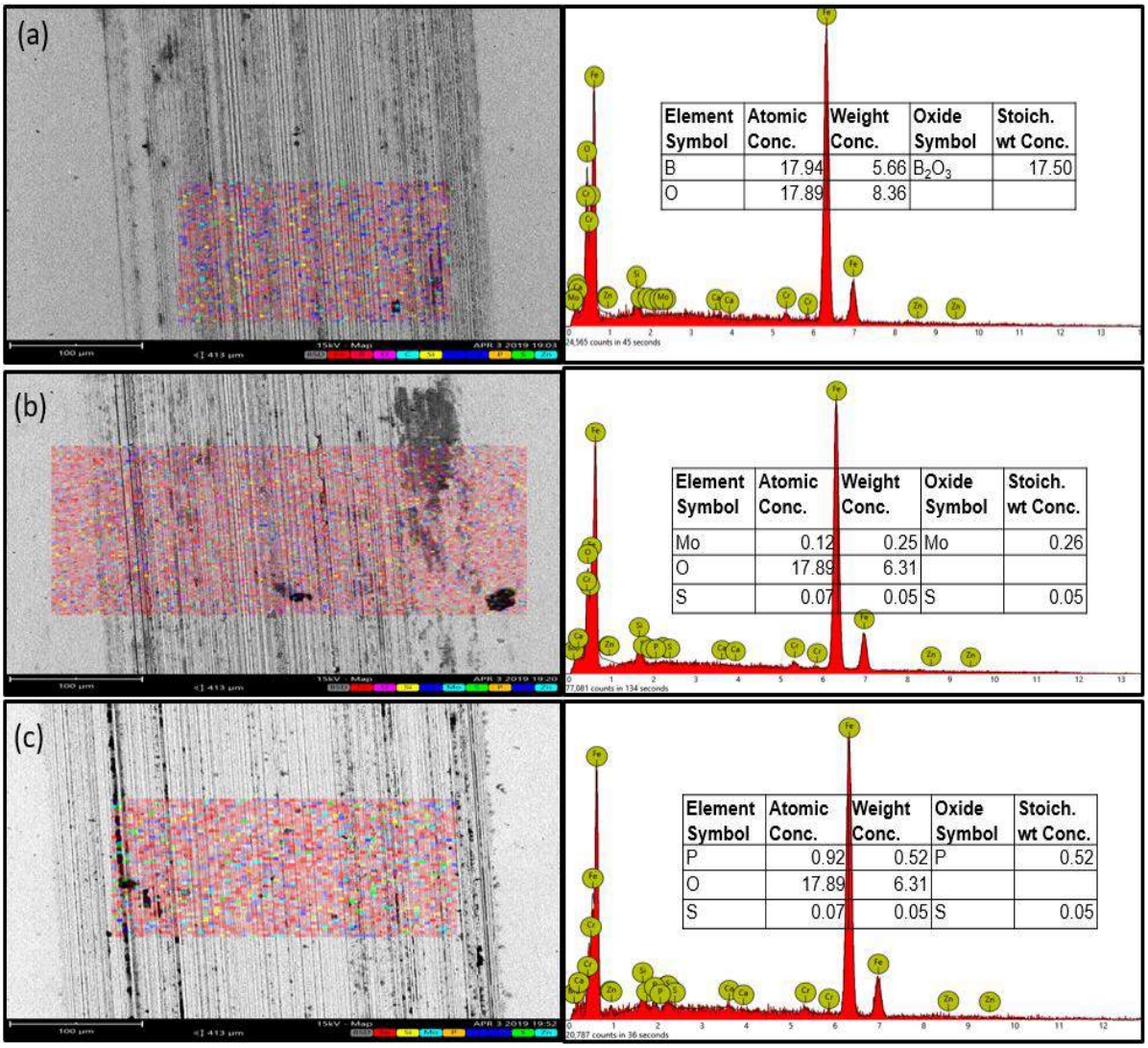


Fig. 5: SEM/ EDX analyses of wear scars (a) 5% H_3BO_3, (b)5% H_3BO_3 + 5% MoS_2 and (c) %5 ZDDP base oil

According to optical microscopy analyses, (see Fig. 6), blue oxidized areas on the worn surfaces indicate tribofilm formation and abrasive wear scars can be obtained. The depths of the abrasive wear scars were measured by AFM. It is observed that abrasive wear scars were wider (13.08 µm) and deeper(2.24 µm) on H_3BO_3 lubricated surface as seen in AFM topography and 3d images in Fig 6 (a). However, abrasive wear scars were shallow with 2.08 µm depth on %5 H_3BO_3 + MoS_2 lubricated surface when compared to H_3BO_3 (see Fig. 6(b)). %5 ZDDP had the lowest abrasive wear scar depth with 1.1 µm, which was consistent with wear rates (see Fig. 6(c)).

.

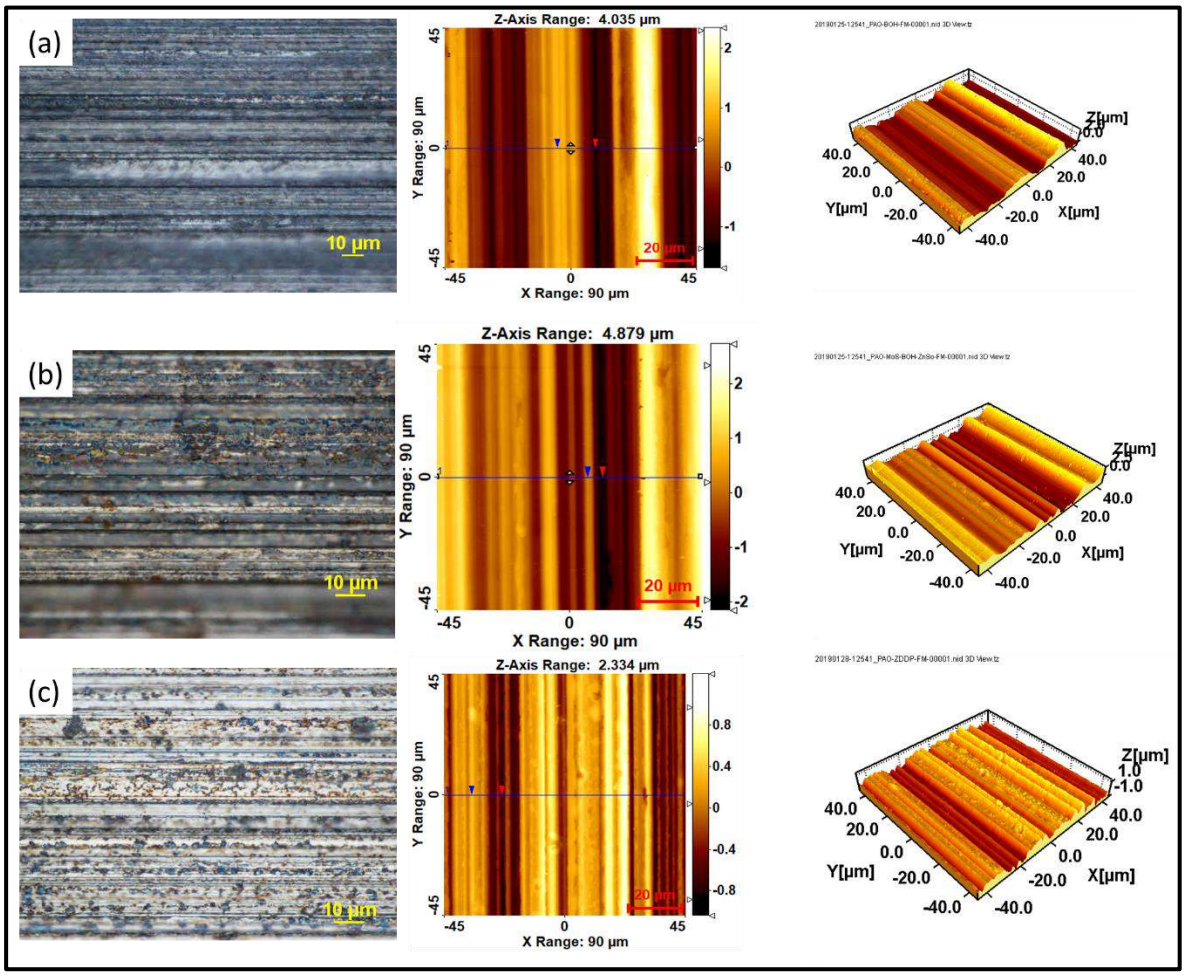


Fig 6. Optical microscopy and atomic force microscopy (AFM) analysis of abrasive wear scars (a) 5% H_3BO_3, (b) 5% H_3BO_3 + 5% MoS_2 and (c) %5 ZDDP base oil

CONCLUSIONS

The tribometer test result showed that 5% H_3BO_3 + MoS_2 and H_3BO_3 showed similar COFs, while ZDDP had the lowest COF. No significant difference was observed for the lubricating oil mixtures that show similar anti-wear efficiency for all lubricating oil mixtures. This shows that boric acid can be used as an anti-wear additive with improving its anti-wear property by adding MoS_2.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like thanks OPET Fuchs for lubricating oil support.

REFERENCES

[1] Ludema, K., C., Friction, Wear, Lubrication a Text Book in Tribology, CRC Press, (1996).

[2] Holmberg, K., Andersson, P., Erdemir, A., "Global energy consumption due to friction in passenger cars", Tribology International, volume 47, **2012**.

[3] Vengudusamy, B., Green H.J, et al, Behaviour of MoDTC in DLC/ DLC and DLC/steel contacts, Tribol. Int. 54 (2012) 68–76.

[4] Shah, F.U., Glavatskih, S. & Antzutkin, Boron in Tribology: From Borates to Ionic Liquids, Tribol. Let., 51:281, **2013.**
[5] Lovell, M., Kabir, M., Menezes et al., Influence of boric acid additive size on green lubricant performance, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Vol. 368, **2010**
[6] Duzcuoğlu, H., Şahin, Ö., "Investigation of wear performance of canola oil containing boric acid under boundary friction condition", Trib. Transactions, Vol. 54, **2011.**
[7] Wu, H., Wang, L., Johnson, B., Yang, S., et al, Investigation on the lubrication advantages of MoS_2 nanosheets compared With ZDDP using block-on-ring tests., Wear, Vol. 394-395, **2018.**
[8] ASTM International, Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear, **,** G133-05, 1-9,**2016**
[9] Dowson, D. Elastohydrodynamic and micro-elastohydrodynamic lubrication, Wear, 190, 125-138. **1995**
[10] Dowson, D., Priest, M., Dalmaz, G., Lubrecht, AA. Tribological Research and Design for Engineering Systems, Tribology Series, Elsevier, **,** 41:282, 832-843. **2003**

Recrystallization of Ammonium Perchlorate on Amorphous Boron

Bora BİLGİÇ

Roketsan Missiles Inc. 06780, Elmadağ, Ankara, Turkey
bbilgic@roketsan.com.tr

INTRODUCTION

The performance of rockets and missiles is defined in terms of specific impulse (Isp) which is a measure of thrust gained per unit propellant burnt. In order to get high Isp values metal powders are considered as attractive additives for composite propellants. Amorphous boron powder (ABP), having a heat of combustion value of ≈13,12 kcal/g has been a promising candidate for more than few decades [1] [2]. However as amorphous boron is easily oxidized, a reactive boron oxide layer is almost inevitably forms on the surface as it contacts with air. When compared with boron itself, the melting point of this oxide layer is lower and its boiling point is higher. This layer usually exists in liquid form during the burning of boron which prevents the contact between oxygen and unreacted boron below surface. Other disadvantage of this oxide layer is that it easily reacts with moisture and gets converted to boric acid. Boric acid reacts with hydroxyl functional groups of the propellant binder and causes unwanted crosslinking and increase in viscosity during propellant blending process [3]. Several different approaches are explained in the literature to overcome these disadvantages. Coating of boron particles with different chemicals is one of them. Different coating materials are studied in the literature either to react with the oxide layer and remove it, or to prevent further agglomeration and decrease of total surface area [4] [5] [6]. In addition, some metals were used as a coating material to increase the heat on the surface of boron during combustion [7]. Advantage of the coating material on combustion performance, turns into a disadvantage in calorific value beyond a percent, because no other additive has a calorific value as high as boron itself. To minimize this disadvantage, energetic polymers, such as GAP, were used as coating material. It is shown that viscosity decreased during propellant blending and burning rate is increased, as ignition delay time and particle combustion time decreased [1]. However the usage of energetic polymers can be considered as a solution for only specific propellant formulations because the curing mechanism and other rheological properties of the cured propellant changes as new functional groups are introduced to the formulation.

Regarding the above works, using an additive, which is already a part of the propellant formulation, is considered as a practical and advantageous approach. Ammonium perchlorate (AP), which is used as an oxidizer in most composite solid propellants, was chosen as the additive. Crystallization of AP on boron was previously studied in the literature but the introduced method was not considered as practical and efficient because it is based on the usage of pressurized reactors and anhydrous liquid ammonia [8] .

In this study a practical method, which is also applicable in large scales, for crystallization of AP on ABP under mild conditions, is reported as a solution to current surface oxidation related problems of ABP. Recrystallization of AP on ABP is also expected to improve the processability of boron based composite propellants [9].

EXPERIMENTAL

Materials, Apparatus and Measurements

ABP-95 (Pavezyum Chemicals Inc., 95 %) and AP-300 (Roketsan Missiles Inc.) were used without any further processing. Powders were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Particle Size Analyzer (MasterSizer2000). Calorific experiments were performed via standard bomb calorimeter (Parr 6200) equipment.

Crystallization Studies

For the re-crystallization of AP, evaporative and anti-solvent crystallization techniques were studied. Mechanical shaking, mechanical mixing and ultrasound mixing techniques were performed. The effects of these parameters on the final product were studied. As it is a well-known fact that especially oxidized boron powders form agglomerates easily, effect of ultrasound on the size of amorphous boron powder was also studied.

RESULTS

Particle size distributions of AP and boron were measured and given in Table 1.

Table 10. Particle Size Distributions of ABP-95 and AP-300

	Particle Size Distribution (µm)		
	d(0.1)	**d(0.5)**	**d(0.9)**
Amorphous Boron	1.082	3.754	8.219
AP	204.778	374.555	370.284

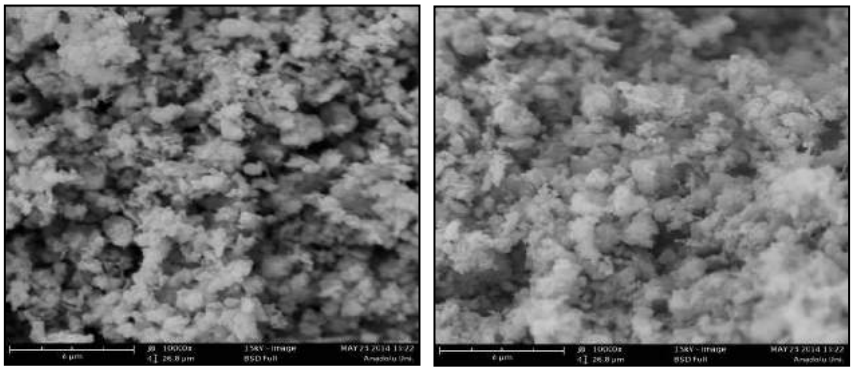


Figure 13. SEM Images of ABP-95



Figure 14. SEM images of AP-300

Anti-solvent crystallization method was chosen for first few trials. Methanol, in which the solubility of AP is relatively high, was chosen as the solvent for AP and ethyl acetate was chosen as anti-solvent. Boron is mixed with EtOAc and the mixture was put on a mechanical shaker in order to keep the mixture in suspension form. A saturated AP/MeOH solution was added via dropping funnel and added drop by drop without causing any splashes and mechanical shaker kept open during the process. After the addition was completed solvents are evaporated under vacuum and remained solid mixture was dried in oven. Recrystallized AP crystals (RcAP) in the final product were easily observable as white solids. This inhomogeneous appearance was considered as an indication of poor mixing, heterogeneity of ABP/EtOAc, suspension and fast crystallization of AP.

To improve the mixing efficiency mechanical stirrer was added to the experimental set-up. Although crystallization repeated using several different types of blades, none of the samples were considered as homogenous.

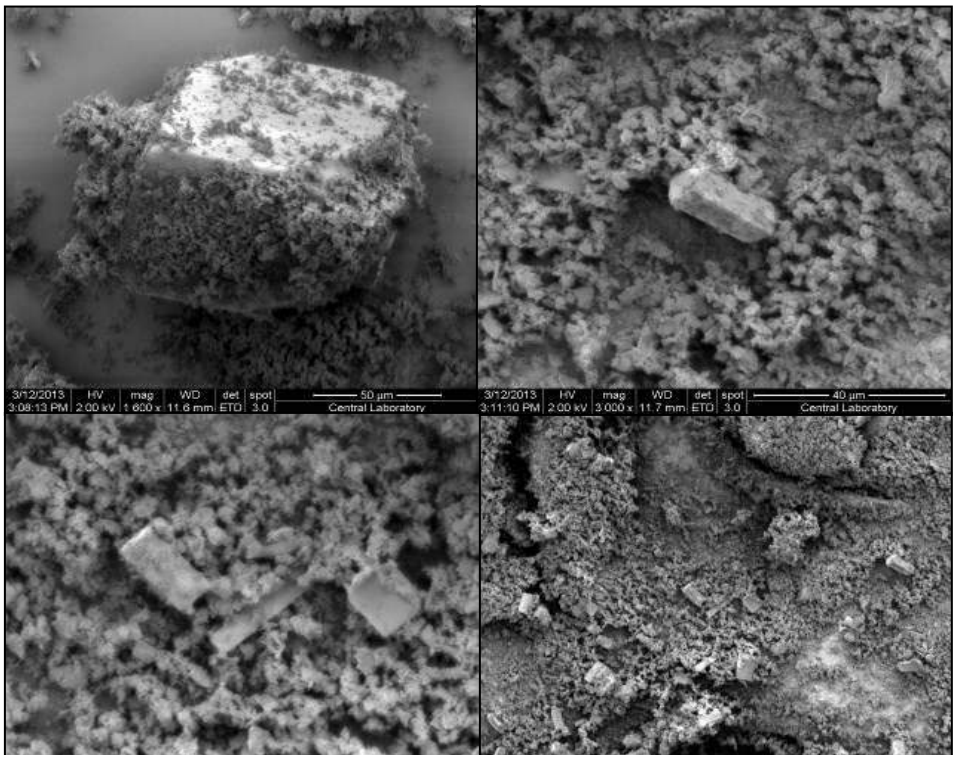


Figure 15. SEM Images of RcAP on ABP Prepared by Anti-Solvent Technique

SEM analysis showed that sizes of the RcAP crystals varies between ≈ 10-100nm. Although smaller crystals were found to be formed buried in the cavities on ABP-95 surface, bigger crystals were observed separately, covered in ABP-95.

To narrow the size distribution and improve the mixing efficiency, ultrasound (US) assisted mixing was applied. Crystallization apparatus was placed in an ultrasonic bath and US kept on until the crystallization was completed. Also dropping funnel was changed with a jacketed one to keep the temperature of the AP/MeOH solution constant from first to last drop.

Prior to crystallization studies, to observe the effect of US effect on particle size of ABP-95, suspensions of ABP-95 in methanol were prepared and these suspensions treated with US for 5, 15 and 30 min before analysis (Table2).

Table 11. Effect of US on Particle Size of ABP-95

Ultrasonic Treatment Before Analysis (min)	Particle Size Distribution (µm)		
	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
0	1.082	3.754	8.219
5	0.749	4.183	8.942
15	1.303	4.259	8.931
30	0.619	3.769	8.446

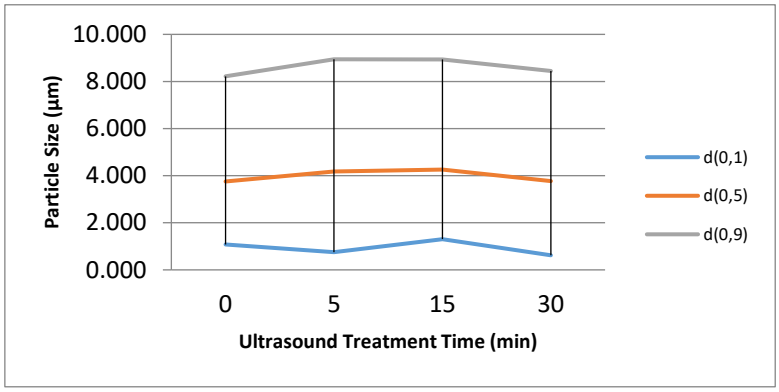


Figure 16. Effect of US on Particle Size of ABP-95

A small change in the particle size showed that ultrasonic treatment for this work has only a negligible effect on the particle size of ABP-95.

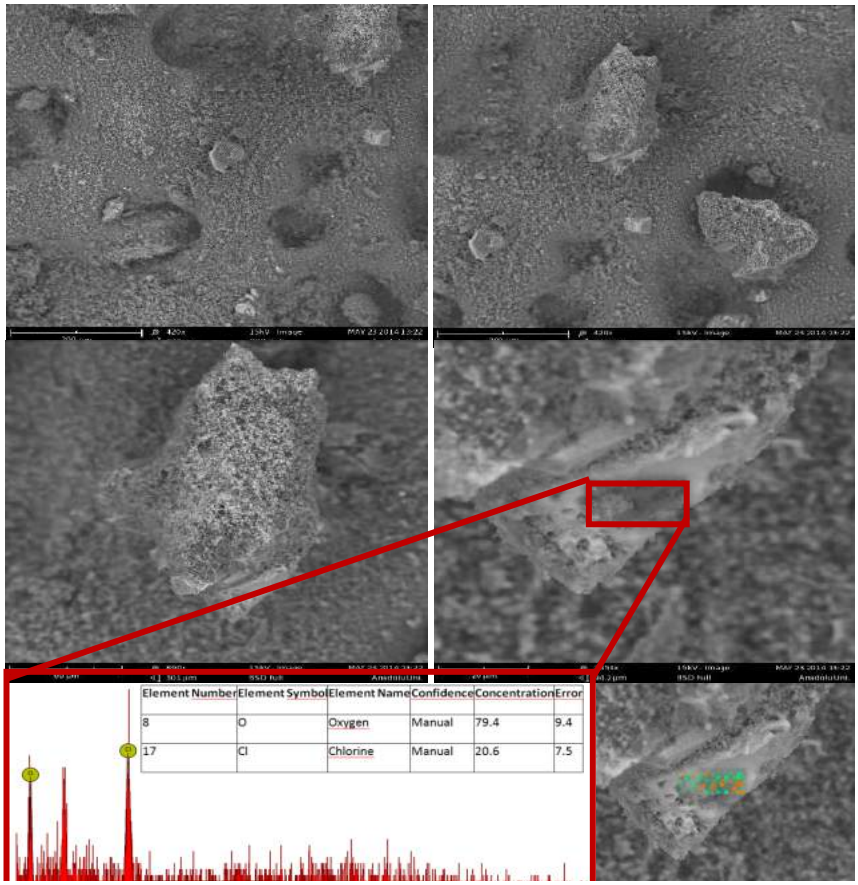


Figure 17. SEM & EDX Analysis of RcAP Crystals Covered with ABP-95

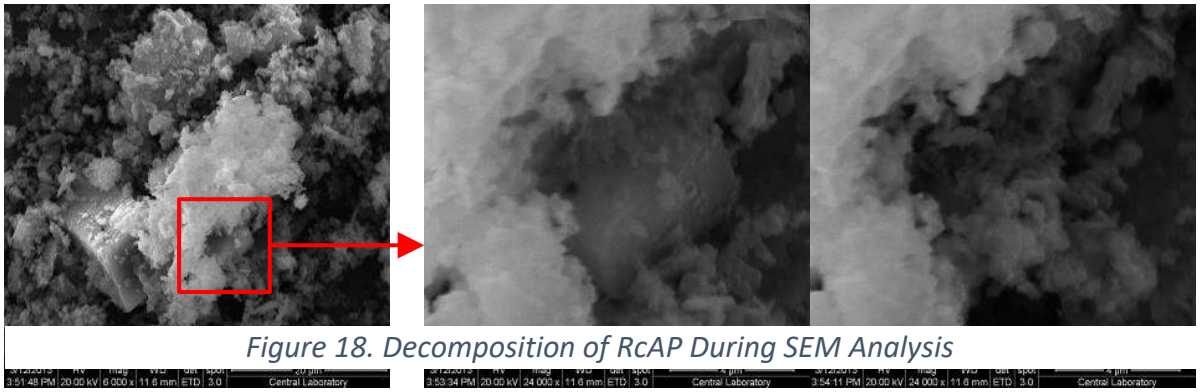


Figure 18. Decomposition of RcAP During SEM Analysis

SEM analysis of the product indicated that a more homogenous mixture of AP and ABP was obtained. Some AP crystals around 100µm were observed. Reason of those bigger crystals is considered to be the lack of precise control over the solvent evaporation. EDX analysis is performed to prove even the bigger AP crystals are buried or covered with ABP (Figure5).

During SEM analysis it was observed that as the imaging time increases deformations occur especially on the small RcAP crystals. Because of this reason accelerating voltage kept as low as possible and imaging times shortened for further analysis (Figure6).

In order to improve the control on crystal size and obtain smaller crystals, evaporation crystallization is decided as a better method for further studies. A modified rotary evaporator is prepared as the crystallization set-up. Bath of the rotary evaporator is changed with an ultrasonic bath and a circulator was connected to the bath to control the temperature during crystallization.

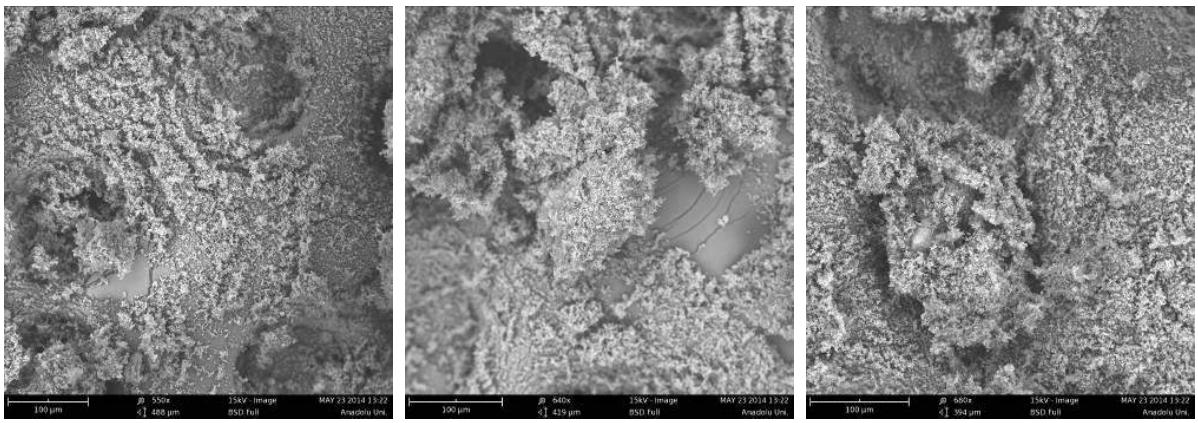


Figure 19. BorAP Samples Prepared by Using Final Set-Up

There were no AP crystals observed > 30µm during SEM analysis (Figure7). Homogeneity of the product was also considered good enough to perform calorific analysis. Six different samples containing 20-60% AP were prepared with same experimental parameters. Calorific analysis of the products performed and results showed that higher calorific values were obtained as the AP content is increased.

Even the highest calorific values obtained are still ≈ %16 of the ideal value for ABP. Main reasons for this low value are the oxide layer on the surface of boron and the scattering of ABP during calorific analysis. This scattering causes some of the powder remains unburnt. Although this argument and experimental observations indicates, even considering the necessity of modification of the test procedure, increase in measured calorific values can still be considered as a valuable result. Increase in the calorific value may be caused by the increase in the contact

area of AP/ABP. By this way ABP particles have less time to leave the reaction zone unburnt during scattering.

Table 12. Calorific Values of Different BorAP Samples Prepared with Final Experimental Set-Up

Sample	AP Content, %	Calorific Value, cal/g
BorAP-22	20	380
BorAP-21	20	381
BorAP-20	20	404
BorAP-23	20	480
BorAP-18	33	652
BorAP-17	60	2145

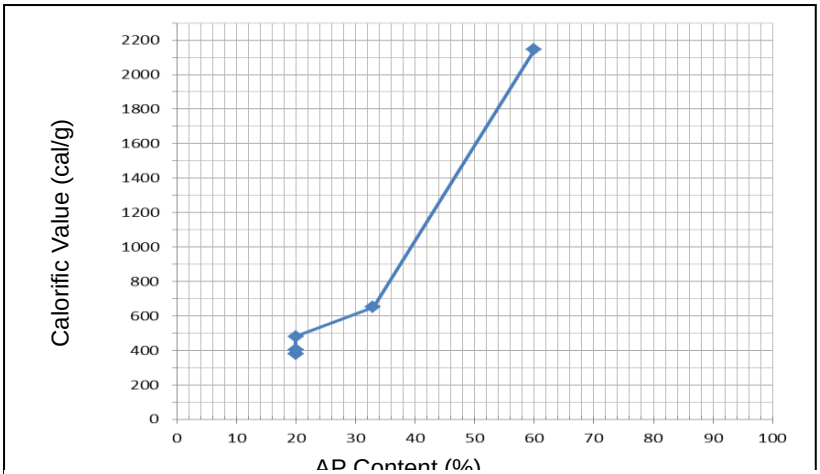


Figure 20. Calorific Value vs. AP Content for BorAP Samples

CONCLUSION

A practical method for increasing the burning performance of amorphous boron powder in composite propellants was introduced. To increase the contact area between AP and ABP, AP recrystallized in the surface cavities of ABP under mild conditions. Additives or coating materials studied in the literature have less total calorific values than boron. As AP is already added in most composite solid propellant formulations, additive based loss in the theoretical total calorific value of boron is not considered as a disadvantage, yet recrystallized AP amount can be removed from the total amount of AP in the formulation. RcAP also expected to improve the processability of boron based composite propellants by reducing the contact area between oxide layer of ABP and hydroxyl groups of matrix polymer.

REFERENCES

[1] T. Liu, "Combustion Characteristics of GAP-Coated Boron Perticles and the Fuel-Rich Solid Propellant," *Comustion and Flame*, pp. 634-644, 1995.

[2] M. King, "Ignition of Combustion of Boron Particles and Clouds," *Journal of Spacecraft and Rockets*, vol. 19, no. 4, pp. 294-312, 1982.

[3] A. Nandi, M. Ghosh, S. Newale, A. Jadhav, H. Prasanth and R. Pandey, "Formation of Boric Acid by Surface Oxidation of Amorphous Boron powder: Charactersaiton and Quantitative Estimation," *Central European Journal of energetic Materials,* vol. 4, no. 9, pp. 387-398, 2012.

[4] T. Liu, S. Luh and H. Perng, "Effect of Boron Particle Surface Coating on Combustion of Soild Propellants for Ducted Rockets," *Propellants, Explosives and Pyrotechnics,* vol. 16, pp. 156-166, 1991.

[5] S. Luh, in *Proceedings of the 22nd Int. Annual Conference of ICT: Combustion and Reaction Kinetics*, Fraunhofer, 1991.

[6] R. Strecker and A. Harrer, "Composite Solid Propellant with a Metal/Inorganic Fluoride Admixture or a Stable Burning Rate". United States of America Patent 5143566, 09 01 1992.

[7] J. C. Throwbridge and J. D. Breazeale, "Coating of Boron Particles". United States of America Patent 4877649, 31 10 1989.

[8] D. D. Boyd and L. B. Childs, "Method of Coating Boron Particles with Ammonium Perchlorate". United States of America Patent 3976521, 24 8 1976.

[9] Y. Chiu, P. Shaw and S. Ho, "Bond Analysis of Coated Boron Powder," *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion,* vol. 2, no. 1-6, pp. 181-189, 1993.

Mekanokimyasal Yöntemle Üretilen Elementel Borun Safiyetini Etkileyen Parametrelerin İstatistiksel Analizi

Çağlar Ateş[1], Bilal Bayraktar[2], Mustafa Barış[3]

[1]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 06105, Ankara, Türkiye (caglarates@etimaden.gov.tr)

[2]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 06105, Ankara, Türkiye (bilalbayraktar@etimaden.gov.tr)

[3]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 06105, Ankara, Türkiye (mustafabaris@etimaden.gov.tr)

ÖZET

Bu çalışmada, bor oksitten magnezyum indirgemesiyle mekanokimyasal yöntemle elementel bor üretimi yanıt yüzey yöntemi (RSM) aracılığıyla incelenmiştir. Öğütme süresi, bilye/toz kütle oranı ve bilye çapı bağımsız değişkenler olarak belirlenmiş ve bu bağımsız değişkenlerin yanıtımız olan elementel borun safiyeti üzerine etkileri araştırılmıştır. Yanıt yüzey yöntemi (RSM) merkezi bileşik tasarımı (CCD) önermiş ve önerilen kuadratik model, ANOVA sonuçlarına göre tasarım alanı için kullanılabilir deneysel verilere iyi uyum göstermiştir. Elde edilen bu veriler ışığında mekanokimyasal yöntemle %81,84 safiyette elementel bor üretilmiş ve en etkili bağımsız değişkenin bilye çapı olduğu anlaşılmıştır.

ABSTRACT

In this study, it was investigated to produce elemental boron by magnesium reduction mechanochemical method via response surface method (RSM). The grinding time, ball / powder mass ratio and ball diameter were determined as independent variables and the effects of these independent variables on the elemental boron purity were investigated. The response surface method (RSM) proposed quadratic model for central composite design (CCD). The proposed quadratic model fit well to the experimental data that it could be used to navigate the design space according to analysis of variance (ANOVA) results. The obtained data showed that 81.84% purity elemental boron was produced by mechanochemical method and it is understood that the most effective independent variable is the ball diameter.

GİRİŞ

Nükleer reaktörlerden süper iletkenliğe, termoelektrikten yüksek enerjili malzemelere kadar geniş bir uygulama alanına sahip olan bor elementi periyodik tablonun en kompleks elementi olarak karşımıza çıkmaktadır [1]. Mineral halde doğadaki keşfi çok öncelere dayansa da elementel halde ilk kez 1808 yılında eş zamanlı olarak Fransız kimyagerler Gay Lussac ile Jacques Thenard tarafından bor oksitin (B_2O_3) potasyumla indirgenmesi [2] ve Humphrey Davy tarafından elektroliz yöntemiyle [3] elde edildiği bilinmektedir. 1895 yılında Henri Moissan tarafından B_2O_3'ün magnezyum ile indirgenmesi ile %86 saflıkta [4], 1913 yılında ise Weintraub tarafından elektrik ark fırınında BCl_3'ün termal parçalanmasıyla %99 saflıkta elementel bor üretilmiştir [5]. Saf borun ilk olarak β-B_{106} yapısı Donald Sands ve arkadaşı tarafından 1957 yılında [6], α-B12 yapısı McCarty ve arkadaşları tarafından 1958 yılında [7] ve T-192 fazı Claude P.Telley ve arkadaşları tarafından 1960 yılında [8] keşfedilmiştir. İlerleyen yıllarda borun faz yapılarını konu alan farklı çalışmalar yer alması ile birlikte günümüzde karmaşık yapısından kaynaklı olarak literatürde 16 farklı yapısının var olduğu rapor edilmiştir [9].

Elementel bor üretimde uygulanan yöntemleri genel olarak bor oksitin magnezyum ile indirgenmesi, bor halidlerin veya fluoroboratların sodyum veya başka bir metalle indirgenmesi, bor halidlerin hidrojenle indirgenmesi, bor halidlerin ve hidritlerin termal bozundurulması ve ergimiş tuz elektrolizi şeklinde beş ana başlık altında sıralamamız mümkündür [10]. Zhou ve arkadaşı tarafından 2015 yılında elementel bor üretim yöntemleri ile ilgili yapılmış çalışmaları konu alan detaylı bir tarama literatüre kazandırılmıştır [11]. Elementel bor üretiminde reaksiyon

sıcaklığı ve süresi, seçilen yöntemden çok daha önemlidir [12]. Örneğin, 900°C'nin altında kısa süreli reaksiyonda amorf yapıda bor elde edilebilirken, 1400°C'de uzun süre reaksiyon sonrası β-rhombohedral veya tetragonal yapı elde edilebilmektedir [13]. Ticari olarak ise uygulanan en geleneksel yöntem 1985 yılında Henri Moissan tarafından ortaya konulan bor oksitin magnezyum ile indirgenmesidir. Bu yöntem oldukça ekzotermik bir reaksiyondur ve reaksiyon sırasında patlama yaşanmaktadır. Moissan yönteminde redüksiyon işlemi denklem 1'deki gibi yürümektedir. Ancak bu reaksiyon sırasında açığa çıkan MgO yapıdaki B_2O_3'ün bir kısmı ile reaksiyona girerek denklem 2 ve denklem 3'teki gibi istenmeyen $Mg(BO_2)_2$ ve MgB_4O_7 fazların oluşumuna neden olmaktadır. Zhigach ve arkadaşı tarafından Moissan yönteminde optimum oranın 1,8:3 (B_2O_3/Mg) olduğu rapor edilmiştir [14]. Reaksiyon sonrası açığa çıkan katıdan MgO fazının uzaklaştırılması için HCl ile liç işlemi yapılmaktadır. Liç işlemi ile yapıdaki MgO fazı kolaylıkla uzaklaştırılabilirken $Mg(BO_2)_2$ ve MgB_4O_7 fazları ise uzaklaştırılamamaktadır.

$$B_2O_{3\,(k)} + 3Mg_{(k)} \rightarrow 2B_{(k)} + 3MgO_{(k)} \quad (1)$$

$$3MgO_{(k)} + B_2O_{3\,(k)} \rightarrow 3Mg(BO_2)_{2\,(k)} \quad (2)$$

$$MgO_{(k)} + 2B_2O_{3\,(k)} \rightarrow MgB_4O_{7\,(k)} \quad (3)$$

Elementel bor üretiminde yukarıdaki yöntemlerin dışında, son yıllarda özellikle metal borür bileşikleri üretimi konusunda da üzerinde yoğun çalışmalar yapıldığı görülen mekanokimyasal yöntem dikkat çekmektedir [15]. Mekanokimyasal yöntem mekanik enerjinin kimyasal enerjiye dönüştüğü bir yöntemdir ve geleneksel yöntemlerle yüksek sıcaklığa çıkılması gereken reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır [16]. Seçilen öğütücü tipi, öğütme süresi, öğütme hızı, bilye/toz kütlesel oranı, bilye çapı, ortam atmosferi ve proses kontrol ajanı mekanokimyasal yöntemin önemli etken parametreleridir. Diğer bir çok üretim yönteminde olduğu gibi mekanokimyasal yöntemde de çoğu zaman öğütme sonrası açığa çıkan katının liç işlemi ile saflaştırılması gerekmektedir. Nihai karışımın faz yapılarına göre belirlenen çözücüde gerçekleştirilen liç işleminin ise kullanılan çözücünün çeşidi, liç zamanı, liç sıcaklığı, konsantrasyon ve katı-sıvı oranı gibi etken parametreleri vardır [17].

Bu çalışmada mekanokimyasal yöntemle elementel bor üretiminde yanıt yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak öğütme süresi (A), bilye/toz kütlesel oranı (B) ve bilye çapının (C) sentezlenen elementel borun safiyeti üzerindeki etkisinin istatistiksel analizi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan RSM yöntemi, istenen yanıtın çeşitli değişkenlerden etkilendiği ve bu yanıtın optimize edilmesinin amaçlandığı uygulamalarda modelleme ve analizleme için kullanılan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin toplanmış halidir. Bu yöntem özellikle kimya mühendisliğinde proses ve deney tasarımlarında en az deney sayısıyla en uygun cevaba ulaşılmasını sağladığı için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. RSM, kontrollü deneysel bağımsız faktörler ve bir ya da birden çok seçilmiş kıstasa göre ölçülmüş yanıtlar (bağımlı değişkenler) arasındaki ilişkiyi bulmak için bir grup deneysel tekniği içermektedir [18]. Sürecin optimize edilmesi için etkili bir yöntem olan RSM en küçük kareler yöntemine uyan "Central Composite Design, merkezi bileşik tasarımı (CCD)" gibi deneysel tasarımları kullanır. Tasarlanan varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiş önerilen model uygun ise, çalışılan bağımsız değişken aralıklarında yanıt değerlerini incelemek ve optimizasyon çalışmaları yapmak mümkündür. Merkezden bütün yönlere eşit öngörülebilirliğe sahip CCD, RSM'de kullanılan en yaygın deneysel tasarımdır ve bu çalışmada da kullanılmıştır. CCD'ye göre, toplam kombinasyon sayısı, $2^k + 2k + n0$'dır. Burada k ($k = 3$) bağımsız değişkenleri ve $n0$ ($n0 = 6$) sayısı merkez noktasındaki deneylerin tekrar sayısını göstermektedir [19].

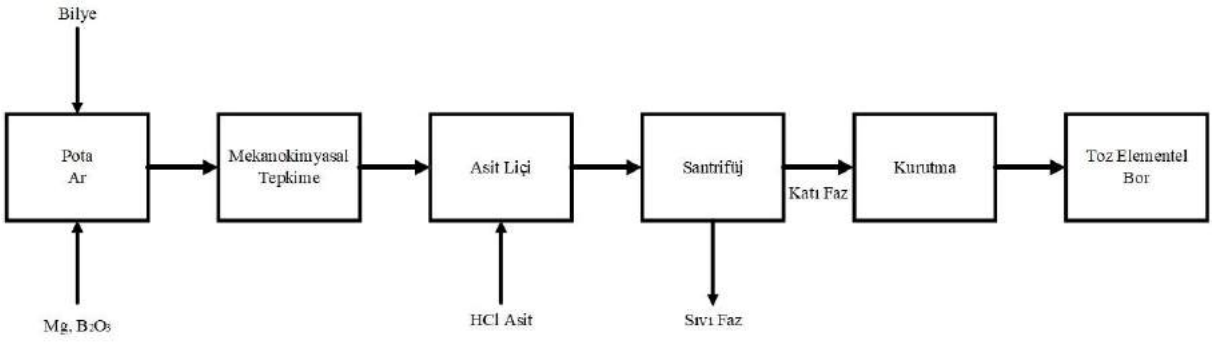
MALZEMELER VE YÖNTEMLER

Malzemeler

Üretim çalışmalarında kullanılan gözenekli bor oksit (598 μm, ≥%98.00 B_2O_3) Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. İndirgeyici reaktif olarak kullanılan elementel magnezyum (138 μm, ≥%99.00 Mg) ve liç işleminde kullanılan hidroklorik asit (%37 HCl) Sigma-Aldrich'den satın alınmıştır. Deneysel çalışma boyunca, kullanılan kimyasallar MBRAUN/9280 Labstar marka eldivenli kabinde yüksek saflıkta argon (%99,9999 Ar), atmosferinde muhafaza edilmiştir.

Yöntem

Yüksek enerjili bilyeli öğütme deneyleri eş zamanlı ikili öğütme yapabilen Spex marka 8000D model öğütücüde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 50 mL hacimli çelik 315 malzemeden imal edilmiş pota ve 100 krom altı bilyeler kullanılmıştır. Deneysel hatalardan kaynaklanabilecek farkları en aza indirmek amacıyla bir deney seti aynı zaman ve koşulda öğütücüde bulunan iki potada aynı anda uygulanmıştır. Öğütme işlemlerinde değişken parametre olarak 100-200-300 dakika öğütme süreleri, 15:1-20:1-25:1 bilye/toz kütlesel oranları (BTKO) ve 5-10-15 mm bilye çapları alınmıştır. 20 farklı deney setinin her birinde diğer koşullar aynı kalmak kaydıyla bir değişken parametre üzerinde çalışılmıştır. Deneysel çalışmaların akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Deneysel yöntem akış şeması

Şekilde görüldüğü gibi deneylerde öncelikle glove-box içinde saf argon atmosferi altında, potalara deneyde kullanılacak olan boyuttaki uygun sayıda bilye ile 1. Denklemde verilen reaksiyona göre 1:3 stokiyometrik oranda B_2O_3 ve Mg konulmuştur. İçleri dolu potalar daha sonra yüksek enerjili bilyeli değirmene yerleştirilmiş ve belirlenen sürelerde öğütme gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrası açığa çıkan toz karışım 90ºC sıcaklıkta 100 mL asit/1g öğütülmüş ürün oranında 2 M HCl çözeltisinde iki saat liç edilmiş ve istenmeyen safsızlıkların asit çözeltisinde çözülüp uzaklaşması sağlanmıştır. Liç çözeltisi sıcak halde HETTICH/Rotina 380r marka santrifüjde 5000 rpm'de 5 dakika santrifüjlendikten sonra elde edilen katı MERMERT/VO-400 vakumlu etüvde 12 saat boyunca 80°C sıcaklık ve 40 bar vakumda kurutulmuş ve karakterize edilmiştir. Kurutulmuş nihai ürünün elementel bor analizi BS5688-2:1979 analiz standardına göre yapılmıştır.

Deney tasarımı

Literatürdeki mekanokimyasal yöntemle yapılan sentez çalışmalarında yer alan [15, 20, 21] bilgilerden hareketle, üretilen elementel bor safiyeti üzerinde önemli etkilere sahip olacağı öngörülen öğütme süresi (A), bilye/toz kütlesel oranı (B) ve bilye çapı (C) bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Laboratuvar koşullarında yapılmış olan ön çalışmalar da yine bu parametrelerin en önemli parametreler olduklarını göstermiştir. Seçilen her bağımsız değişken -1 ve +1 kodlanmış değerler aralığında tanımlanmıştır, bu çalışmada incelenen kodlanmış ve gerçek değerler Çizelge 1 'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek değerleri

Bağımsız değişkenler			Kodlanmış ve Gerçek Değerler				
Faktör	İsim		-1,682	-1	0	+1	+1,682
A	Öğütme süresi	dk	31,82	100	200	300	368,18
B	Bilye/toz kütle oranı	g/g	11,59	15	20	25	28,41
C	Bilye çapı	mm	1,59	5	10	15	18,41

Sistemde bağımsız değişkenlerin yanıtı doğrusal ise yanıt fonksiyonu birinci dereceden verilmektedir. Eğer sistemde doğrusallıktan uzaklaşma varsa yüksek dereceli polinomlar kullanılmaktadır (Denklem 4).

$$Y = B_0 + \sum_{t=1}^{n} B_t x_t + \sum_{tj} B_{tj}\, x_t x_j + \sum_{j=1}^{n} B_{jj} x_j^2 \qquad (4)$$

Burada Y, tahmini yanıt olup üç değişken içermektedir ve dolayısıyla bu çalışmada n 3 değerini almaktadır. Polinom modelinin uygunluğu R^2 katsayısı ile ifade edilmektedir [22]. Modelin istatistiksel anlamlılığı ve yeterliliği ise F değeri (F:Fisher variation ratio), olasılık değeri (Prob>F:probability value) ve uygun kesinlik (Adequate Precision) terimlerini içermektedir [23].

BULGULAR VE TARTIŞMA

Merkezi bileşik tasarımı (CCD) ile farklı öğütme süresi, bilye/toz kütle oranı ve bilye çapında 20 adet deney yapılmıştır. Deneylerin çalışma koşulları ile yanıtları Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelgeden değişken parametrelere bağlı olarak üretilen elementel borun % safiyetinin 0,00 (tepkime gerçekleşmemiş) ile 81,84 arasında değiştiği görülmektedir.

Çizelge 3' de çalışma için önerilen quadratik modelin varyans analizi (ANOVA) tablosu yer almaktadır. ANOVA Tablosunda da görüldüğü üzere modelin 7,94'lük F değeri (F: Fisher variation ratio) ve 0,0016'lık olasılık değeri (Prob>F value) çalışma modelinin anlamlı olduğunu ifade etmektedir. 0,0500'den küçük olasılık değeri (Prob>F-probability value <0,0500) modelin anlamlı olduğunu gösterirken, 0,1000'den büyük olması anlamsız olduğunu göstermektedir [24]. Sapmaya karşı verilen cevabın oranını gösteren uygun kesinlik (Adequate Precision) değerinin 4'ten büyük olması gerekmektedir ve 10,484 olarak bulunmuştur [25]. Bulunan değer modelin uygun olduğunu göstermektedir. Uyum eksikliğinin (the lack of fit) olasılık değeri (Prob>F-probability value) <0,0001 olarak bulunmuştur. Olasılık değerinin 0,0500'den küçük olması uyum eksikliğinin anlamlı olduğunu belirtmektedir. Yapılan çalışmada korelasyon katsayısı değeri ise (R^2=0,8773) 0,80'den yüksek olarak elde edilmiştir. Joglekar ve May'e göre uyumlu bir model için R^2 değeri en az 0,80 olmalıdır [26]. Yüksek R^2 değeri tasarım alanında, elde edilen ve hesaplanan sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğunu sergilemektedir.

Çizelge 2. Farklı deney koşulları için yanıtlar

	A	**B**	**C**							
Çalışma	**Öğütme süresi**	**Bilye/toz kütle oranı**	**Bilye çapı**	**Bir bilye kütlesi**	**Bilye sayısı**	**Toplam bilye kütlesi**	**Tüm toz kütlesi**	**Mg kütlesi**	**B_2O_3 kütlesi**	**% Bor safiyet (Yanıt)**
	dk	g/g	mm	g	Adet	g	g	g	g	%
1	100	15	5	0,51	54	27,75	1,85	0,95	0,90	81,81
2	300	15	5	0,51	54	27,75	1,85	0,95	0,90	78,72
3	100	25	5	0,51	54	27,75	1,11	0,57	0,54	0,00
4	300	25	5	0,51	54	27,61	1,10	0,57	0,54	80,48
5	100	15	15	13,87	2	27,98	1,87	0,95	0,91	0,00

6	300	15	15	13,87	2	27,99	1,87	0,95	0,91	79,43
7	100	25	15	13,87	2	27,98	1,12	0,57	0,55	81,84
8	300	25	15	13,87	2	27,99	1,12	0,57	0,55	80,62
9	31,82	20	10	4,11	7	28,75	1,44	0,74	0,70	0,00
10	368,18	20	10	4,11	7	28,76	1,44	0,74	0,70	77,29
11	200	11,59	10	4,11	7	28,77	2,48	1,27	1,21	80,37
12	200	28,41	10	4,11	7	28,80	1,01	0,52	0,49	0,00
13	200	20	1,59	0,016	1679	27,55	1,38	0,70	0,67	80,52
14	200	20	18,41	24,74	1	24,76	1,24	0,63	0,60	80,48
15	200	20	10	4,11	7	28,77	1,44	0,74	0,70	79,62
16	200	20	10	4,11	7	28,77	1,44	0,74	0,70	80,72
17	200	20	10	4,11	7	28,77	1,44	0,74	0,70	80,11
18	200	20	10	4,11	7	28,77	1,44	0,74	0,70	80,45
19	200	20	10	4,11	7	28,77	1,44	0,74	0,70	80,75
20	200	20	10	4,11	7	28,77	1,44	0,74	0,70	74,91

Çizelge 3. Önerilen kuadratik modelin varyans analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Kareler Ortalaması	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	Prob > F Değeri	
Model	21439,52132	9	2382,169036	7,940908373	0,0016	Anlamlı
A	513,3797988	1	513,3797988	1,711340329	0,2201	
B	348,7824858	1	348,7824858	1,162658787	0,3062	
C	12431,03483	1	12431,03483	41,43858269	< 0,0001	Anlamlı
A^2	189,524972	1	189,524972	0,631777348	0,4452	
B^2	283,4420256	1	283,4420256	0,944847792	0,3540	
C^2	5399,576315	1	5399,576315	17,99936953	0,0017	
AB	798,5951206	1	798,5951206	2,662099366	0,1338	
AC	880,7089921	1	880,7089921	2,93582416	0,1174	
BC	943,503767	1	943,503767	3,145149169	0,1066	
Artık	2999,869693	10	299,9869693			
Uyum Eksikliği	2999,753885	5	599,950777	25902,93772	< 0,0001	Anlamlı
Hata	0,115807478	5	0,023161496			

Standart Sapma= 17,32, PRESS= 24296,09, R^2= 0,8773, Uygun Kesinlik= 10,484

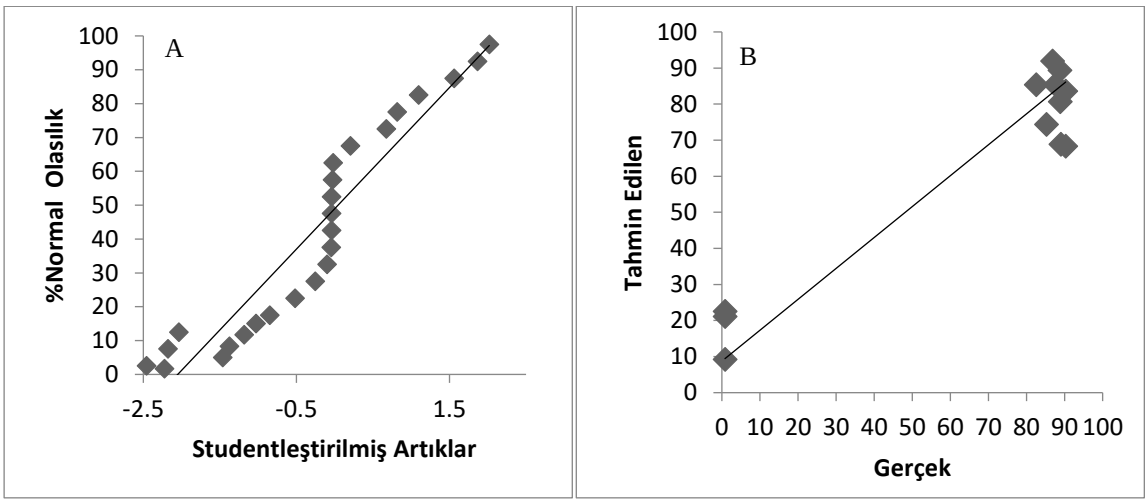
Bu çalışmada C, C^2 model terimleri anlamlı bulunmuştur ve yanıt k:0,8184 ile toplanıp, λ:1,02 kuvveti alınarak quadratik model oluşturulmuştur. Bunun nedeni farklı çalışma koşullarından elde edilen % bor safiyet yanıtlarının maksimum ve minimum (81,84 ile 0,00) değerlerinin oranının $+\infty$ gitmesidir. Oranın 10'dan büyük olması yanıtın bir dönüşüme ihtiyacı olduğunu göstermektedir. Elde edilmiş olan kuadratik modelin kodlanmış değerlerle ifadesi denklem 5'de, gerçek değerlerle ifadesi denklem 6'da verilmiştir.

$$(Bor + 0{,}82)^{1{,}02} = +89{,}37 + 6{,}13 \times A + 5{,}05 \times B + 30{,}17 \times C - 3{,}63 \times A^2 - 4{,}43 \times B^2 - 19{,}36 \times C^2 + 9{,}99 \times A \times B - 10{,}49 \times A \times C - 10{,}86 \times B \times C \quad (5)$$

$$(Bor + 0{,}82)^{1{,}02} = -215{,}25418 + 0{,}016567 \times Süre + 8{,}45399 \times \frac{Bilye}{Toz} + 34{,}40416 \times Bilye\ Çapı - 3{,}6264E-004 \times Süre^2 - 0{,}17739 \times \frac{Bilye^2}{Toz} - 0{,}77426 \times Bilye\ Çapı^2 + 0{,}019982 \times Süre \times \frac{Bilye}{Toz} - 0{,}020985 \times Süre \times Bilye\ Çapı - 0{,}43440 \times \frac{Bilye}{Toz} \times Bilye\ Çapı \quad (6)$$

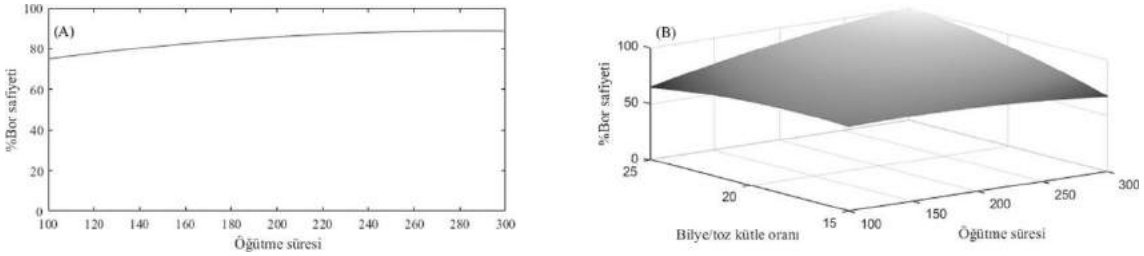
Seçilen modelin gerçek duruma uygun olup olmadığı önemli bir husustur. Modelin uygun olup olmadığı ise studentleştirilmiş artıkların normal olasılık grafiği ile gerçek ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırıldığı diagnostik grafiklerin incelenmesiyle anlaşılabilir [27].

Şekil 2A, $(Bor+0,82)^{1,02}$ için studentleştirilmiş artıkların normal olasılık grafiğini göstermektedir. Normal olasılık grafiği artıkların normal bir dağılım izleyip izlemediğini gösterir. Artıklar normal bir dağılım izliyorlarsa noktalar düz bir çizgi izler ve uygun olduğu anlamına gelir [27]. Şekil 2A'daki grafikte düşük sapma oranında elde edilen noktaların düz bir çizgi izlediği ve uygunluğunun kabul edilebilir olduğu görülmektedir. Şekil 2B'de ise gerçek ve tahmin edilen değerlerin karşılaştırıldığı grafik yer almaktadır. Bu grafikte de noktaların düz bir çizgi izlediği ve uygunluğunun kabul edilebilir olduğu görülmektedir.



Şekil 2. (A) $(Bor+0,82)^{1,02}$ için studentleştirilmiş artıkların normal olasılık grafiği, (B) Gerçek değerlere karşı tahmin edilen değerlerin grafiği

Yapılan deneylerde parametrelerden biri olarak seçilen öğütme süresi için seçilmiş ve sınır koşulları kodlanmış değerler olarak -1 ve +1 için sırasıyla 100 ve 300 dakika seçilmiştir. Yanıt yüzey yöntemi (RSM) merkezi bileşik tasarımı (CCD) -1,682 ve +1,682 kodlanmış değerleri 31,82 ve 368,18 dakika için de birer deney önermiştir. Öğütme süresinin nihai ürün safiyeti üzerindeki etkisi Şekil 3'te verilmiştir.

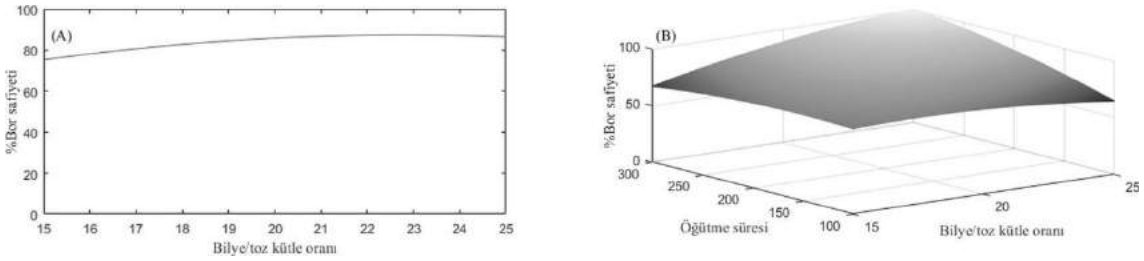


Şekil 3. (A) Tepkime zamanına karşı % bor safiyeti "bilye çapı: 10mm, bilye/toz kütle oranı: 20:1" (B) tepkime zamanı ve bilye/toz kütlesel oranına göre cevap yüzey "bilye çapı: 10mm"

Şekil 3'te verilen grafikten Spex tip öğütücüde 10 mm çapında bilyeler kullanılarak 20:1 bilye/toz kütlesel oranında yapılan 100 dakika tepkime sonunda yaklaşık %70 saflıkta ürün elde edildiği, 300 dakika öğütmede bu değerin %85'e çıktığı görülmektedir. Mekanokimyasal yöntemde Öğütme süresinin nihai ürün faz yapısı, tane boyutu ve kristallite boyutu üzerinde etkisi olacağı gibi reaksiyon tamamlanması üzerinde de önemli etkisi vardır. Ancak özellikle B_2O_3'ten elementel bor sentezi gibi indirgeme reaksiyonlarında reaksiyonun %100 tamamlanması mümkün değildir. Bunun başlıca nedeni, her ne kadar iyi muhafaza edilmiş olsa da redüktant olarak kullanılan malzemenin yüzeyinde oluşması muhtemel oksit fazların ana reaksiyon üzerinde göstereceği olumsuz etkidir. Ayrıca ortamda öğütme süresince oluşan ve liç işlemi ile uzaklaştırılmayan yan fazların da oluşumu istenen reaksiyonun %100

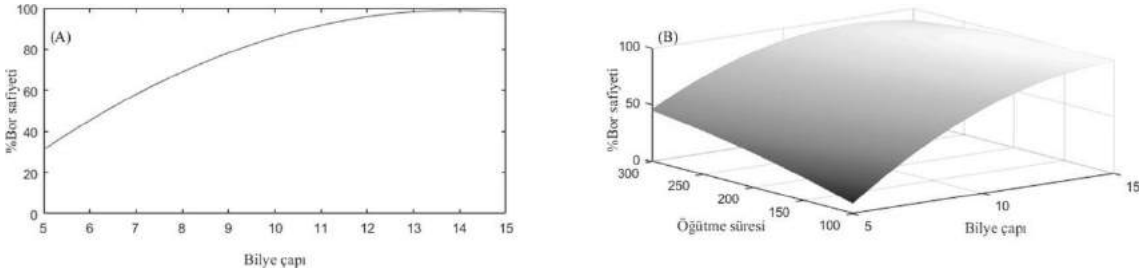
gerçekleşmesini engelleyen diğer bir faktördür. Grafikten elde edilen sonuçlar öğütmenin ilk 100 dakikasında reaksiyonun büyük ölçüde ilerlediğini ancak sürenin arttırılmasıyla nihai ürün safiyetinin doğrusal oranda artmadığını göstermektedir.

Mekanokimyasal yöntemle elementel bor üretiminde bilye/toz kütlesel oranının nihai ürün safiyetine etkisi Şekil 4'da verilmektedir. Sentez deneylerinde öğütme süresi 200 dakika alınmıştır. Grafikten 15:1 ile 25:1 aralığındaki bilye/toz kütlesel oranlarının nihai ürünün safiyetinde %70 ile %85 oranında değişime neden olduğu görülmektedir. Bilye/toz kütlesel oranındaki artışın ürün safiyetine olumlu etki yapması beklendik bir durumdur. Mekanokimyasal yöntemde pota içerisinde bilyelerin kendi aralarında ve pota çeperiyle çarpışması ile açığa çıkan yüksek enerji reaktantlara aktarılmaktadır. Öğütme süresince sürekli olarak yassılaşma, soğuk kaynak, kırılma ve yeniden yassılaşma mekanizmasından geçen reaktantlar başlangıçta sünek-sünek halden zamanla sünek-gevrek ve gevrek-gevrek hal almaktadır. Gevrek yapıya ulaşan reaktantların tane boyutu öğütmenin etkisi ile azalmakta ve yüzey alanı artmaktadır. Yüzey alnının artışı reaktivitenin artmasını sağlamakta ve reaktiflerin zamanla interatomik boşluklara girmesiyle reaksiyonun oda koşullarında gerçekleşmesini sağlamaktadır [20]. Bu nedenle bilye/toz kütlesel oranınlarındaki artış birim reaktant başına düşen enerjinin artmasını sağlamakta ve reaksiyonun daha hızlı ilerlemesiyle nihai ürünün safiyetinin artmasına neden olmaktadır. Ancak grafikten bilye/toz kütlesel oranınındaki artışın safiyet üzerindeki etkisinin parabolik olarak azaldığı görülmektedir. Bu durum bilye/toz kütlesel oranının artması ile açığa çıkan enerjinin tamamının rektantlara aktarılmadığını göstermektedir. Enerjideki artışın reaksiyon üzerinde doğrusal artış göstermemesi, yöntemin doğası gereği pota içerisindeki bilyelerin ve tozların düzensiz çarpışması ile açıklanmaktadır.



Şekil 4. (A) Bilye/toz kütlesel oranına karşı % bor safiyeti "bilye çapı: 10mm, tepkime zamanı: 200 dakika" (B) bilye/toz kütlesel oranı ve tepkime zamanına göre cevap yüzey "bilye çapı: 10mm"

Bilye çapının nihai ürün saflığı üzerindeki etkisi Şekil 5'de verilmiştir. Grafikte de görüleceği gibi mekanokimyasal yöntemde bilye çapının açığa çıkan enerji üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Öğütme sırasında gerçekleşen çarpışma anında açığa çıkan enerji bilyenin kütlesiyle ve hızının karesiyle doğru orantılıdır. Bilyenin kütlesi ise yarıçapının küpüyle doğru orantılıdır [20]. Diğer taraftan bilye çapı arttırılırken dikkat edilmesi gereken diğer etken parametre pota doluluk oranıdır. Bilye çapının artması pota doluluk oranını arttıracağından pota iç hacmine göre serbest çarpışmayı olumsuz etkileyecek bilye çapından kaçınılmalıdır. Bilye çapının optimum değerin üzerinde olması serbest çarpışmayı etkileyeceğinden açığa çıkan enerjide düşüş gözlenecektir. Grafikten, Spex tip öğütücüde 50 mm^3 hacimli pota için 20 bilye/toz kütlesel oranın da 200 dakika 5 mm çapındaki bilyelerle yapılan öğütme işleminde yaklaşık %36 safiyette ürün elde edilebildiği görülmektedir. Bu durum bilye çapının sentez için yetersiz kaldığı anlamına gelmektedir. Ayrıca bilye çapının arttırılması ile nihai ürün safiyetinde artış olduğu ve artışın parabolik olarak azaldığı grafikte görülmektedir. Safiyetteki artışın ve artıştaki gözlenen parabolik azalmanın 14 mm çapa kadar yaşandığı, bu bilye çapında maksimum safiyet değeri olan %91,509'un yakalandığı ve bilye çapının 14 mm üzerinde seçilmesi ile safiyette azalma meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 5. (A) Bilye çapına karşı % bor safiyeti "bilye/toz kütlesel oranı: 20, tepkime zamanı: 200 dakika" (B) Bilye çapına ve tepkime zamanına göre cevap yüzey "bilye/toz kütlesel oranı: 20mm"

Sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, mekanokimyasal yöntemde etken parametre olarak seçilen öğütme süresi, bilye/toz kütlesel oranı ve bilye çapının nihai ürün saflığı üzerinde etkisi olduğu görülmektedir. Ancak bilye/toz kütlesel oranı ve öğütme süresinin safiyet üzerinde düşük etkiye sahip olduğunu ve en büyük etkinin bilye çapından kaynaklandığını söylemek mümkündür. Pota doluluk oranı dikkate alınarak belirlenen bilye çapının pota içerisinde açığa çıkan enerji üzerinde büyük önemi vardır. Öğütme süresince reaktantlara uygulanan enerji nihai ürün safiyetinde önemli rol oynamaktadır. Mekanokimyasal yöntemle elementel bor üretiminde kullanılan Mg'un düşük miktarda da olsa oksitlenmesi, öğütme sırasında istenmeyen ve liç işlemi ile uzaklaştırılamayan magnezyum borat bileşiklerinin oluşması, nihai ürünün saflığını doğrudan etkilemektedir. Çalışmada yapılan istatistiki analiz, spex tip yüksek enerjili bilyeli öğütücüde 50 ml hacimli potada B_2O_3 bor kaynağından redüksiyon yöntemiyle yüksek saflıkta elementel bor üretmek için 14 mm çapında bilye, 20 bilye/toz kütlesel oranı kullanılması ve öğütmenin 200 dakika süre ile gerçekleştirilmesi sonucunda %91,509 saflıkta elementel bor elde edilebileceği sonucunu vermiştir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, gözenekli B_2O_3 ve Mg kullanılarak mekanokimyasal yöntem ile elementel bor üretimi çalışılmış ve yanıt yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak seçilen parametrelerin üretilen elementel borun safiyeti üzerine etkileri incelenmiştir. Mekanokimyasal yöntemle elementel bor üretiminde safiyet üzerinde tepkime zamanı, bilye/toz kütlesel oranı ve bilye çapı parametrelerinin etkileri RSM ile merkezi bileşik tasarımı (CCD) kullanılarak incelenmiştir. 0,8773 olarak bulunan regresyon katsayısı (R^2) tahmin edilen safiyet ile gerçek safiyetin birbirleriyle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermiştir. Deneysel çalışmalarda %81,84 saflıkta elementel bor elde edilmiş olup deney parametrelerinin optimizasyonu ile saflığının daha da arttırılabileceği sonucuna varılmıştır. RSM analizi spex tip öğütücüde 50 ml hacimli pota ve 14 mm çapında bilyelerle 20 bilye/toz kütlesel oranında 200 dakika mekanokimyasal reksiyon sonucunda %91,509 saflıkta elementel bor elde edilebileceğini göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Çalışmaya desteklerinden dolayı Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne derin teşekkürlerimizi sunarız.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Oganov A. R., Solozhenko,V. L., Boron: a hunt for superhard polymorphs, J. Superhard. Mater., 31(5), 285-291, 2009.

[2] Gay-Lussac J. L., Thénard L. J., Sur la décomposition et la recomposition de l'acide boracique, Ann. Chim. Phys., 68, 169-174, 1808.

[3] Davy H., Electro-chemical researches, on the decomposition of the earths; with observations on the metals obtained from the alkaline earths, and on the amalgam procured from ammonia, Philos. Trans. R. Soc. London, 98, 333-370, 1808.

[4] Moissan H., Etude du bore amorphe, Gauthier-Villars, 1895.

[5] Weintraub E., On the properties and preparation of the element boron, Ind. Eng. Chem., 3(5), 299-301, 1911.

[6] Sands D. E., Hoard J. L., Rhombohedral elemental boron, J. Am. Chem. Soc., 79(20), 5582-5583, 1957.

[7] McCarty L. V., Kasper J. S., Horn F. H., Decker B. F., Newkirk A. E., A new crystalline modification of boron, J. Am. Chem. Soc., 80(10), 2592-2592, 1958.

[8] Talley C. P., La Placa S., Post B., A new polymorph of boron, Acta Crystallogr., 13(3), 271-272, 1960.

[9] Oganov A. R., Chen J., Gatti C., Ma Y., Ma Y., Glass C. W., Liu Z., Yu Z., Yu T., Kurakevych O. O., Solozhenko V. L., Ionic high-pressure form of elemental boron, Nature, 457(7231), 863-867, 2009.

[10] Hagenmuller P., Preparative Methods in Solid State Chemistry, **1**st **edition,** Academic Press, New York 1972.

[11] Zhou J., Bai P., A review on the methods of preparation of elemental boron, Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 10(3), 325-338, 2015.

[12] Vandenbulcke L., Vuillard G., Polymorphism in boron deposited by the H_2 reduction of BCl_3, Journal of the Less Common Metals, 67(1), 65-78, 1979.

[13] Gerhartz W., Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-Vch., Weinheim, 1988.

[14] Zhigach A. F., Stasinevich D. C., In Boron and Refractory Borides, Chap. B. II: Methods of Preparation of Amorphous Boron, Springer, Berlin, 1977.

[15] Ricceri R., Matteazzi P., Mechanochemical synthesis of elemental boron, Int. J. Powder Metall., 39(3), 48-52, 2003.

[16] Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling, CRC Press, Florida, 2004.

[17] Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling, Prog. Mater Sci., 46(1), 1-184, 2001.

[18] Ghafari S., Aziz H. A., Isa M. H., Zinatizadeh A. A., Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum, J. Hazard. Mater., 163, 650–656, 2009.

[19] John P. W., Statistical design and analysis of experiments. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1998.

[20] Baris M., Simsek T., Akkurt A., Mechanochemical synthesis and characterization of pure CO_2B nanocrystals, Bull. Mater. Sci., 39, 1119-1126, 2016.

[21] Agaogullari D., Balci O., Duman I., Mechanisms and effects of various reducing agents on the fabrication of elemental boron, 19th International Conference on Metallurgy and Materials METAL, Roznov pod Radhostem-Çek Cumhuriyeti, 18-20 Mayıs, 2010.

[22] Isa M. H., Ezechi E. H., Ahmed Z., Magram S. F., Kutty S. R. M., Boron removal by electrocoagulation and recovery, Water Res., 51, 113-123, 2014.

[23] Box G. E., Hunter W. G., Hunter J. S., Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building, Wiley, New York, 1978.

[24] Nemodurk A. A., Karalova Z. K., Analytical chemistry of boron, Israel-Program for Scientific Translations, Kudüs, 1965.

[25] Montgomery D. C., Design and analysis of experiments, 8th ed., John Wiley and Sons, New York, 2013.

[26] Olmez T., The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology, J. Hazard. Mater, 162 (2), 1371-1378, 2009.

[27] Yıldız N., Ateş Ç., Yılmaz M., Demir D., Yıldız A., Çalımlı A., Investigation of lichen based green synthesis of silver nanoparticles with response surface methodology, Green Process. Synth., 3 (4), 259-270, 2014.

A New System Design for the Production of Elemental Boron by Electrochemical Method in Industrial Scale

Gülbahar Bilgiç[1], Mükerrem Şahin[1], Semra Bilgiç[2]

[1] Department of Energy Systems Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences,

Yıldırım Beyazıt University, Ankara (mukerremsahin@gmail.com)

[2] Department of Chemistry, Faculty of Science, Ankara University, Ankara

ABSTRACT

The most suitable method in which the elemental boron can be produced industrially is the electrochemical process. The molten salt electrolysis produces a molten salt bath in the production of boron by melting the boron salts at certain temperature ranges.
In this method, the boron-containing compound is melted between 300 - 1000°C with alkali metal chloride or fluoride. At the end of the electrolysis process applied to this bath, the elemental boron is collected on the metal or carbon cathode material used. If B_2O_3 is used as the starting salt, the cathode reaction is as follows;

$B_2O_3 + 3e^- \longrightarrow B + BO_3 + 3e^-$

In this study, industrial scale melt electrolysis system was established for elemental boron production. Electrode as iron (Fe), boron source of 1-5 micron thickness B_2O_3 (anhydrous boric acid), various salt compositions (NaCl, KCl, KBF_4, KF) mixed with different amounts and proportions were used and elemental boron was produced by the electrolysis method. Graphite crucible used as anode material in this method. The system is isolated and a mechanical design has been made that allows the electrode to rotate with the help of a stirrer motor. A special trap has been designed for the neutralization of waste gases after electrolysis and used during application.

Helium (He) gas was sent to the system during production and oxygen was continuously removed from the environment. During the production, parameters such as temperature, electrolysis time (6, 12, 24, 48 hours) and cell voltage (0.1 - 1.5 V) were investigated. The obtained temperature, applied cell voltage, electrolysis times and the ratio of salt composition used in electrolysis, as well as data on the acid leaching temperature, percentage and repeat data applied after the process are presented comparatively and it is aimed to find the optimum conditions. The purity analysis of the obtained product was carried out in ETİ Maden R & D and it was found that the purity was 95% or higher.

Elemental boron is used in various areas such as igniter in developed new solid fuels for rockets or ramjets, plastic and metal resistance enhancer, a very good absorber that absorbed to slow electrons that spread by heat in nuclear reactors, a cover in nuclear control bars, neutron detector, output material for the production of some of the strategic boron compounds, new generation nuclear reactions as solid fuels. As a result, a system has been developed to enable the production of elemental boron, which is used as a solid fuel in the nuclear reactions, to be produced more economically in high purity.

As a result of the developed system and the experiments carried out, the optimum conditions for the industrial elementary boron production were determined and high purity (≥ 95%) elementary boron production was realized.

INTRODUCTION

Boron is a chemical element with chemical symbol B and atomic number 5. Boron has properties between metal and nonmetal and can form various compounds with nonmetals (such as hydrogen, oxygen, nitrogen, phosphorus, halogens, carbon and silicon) and metals (such as Mg, Al, Fe, Ti, Ta and W). Boron on the earth, is more commonly concentrated by the dissolution of borate minerals of naturally occurring compounds in water. These are mined industrially as evaporites such as borax and kernite. The chemically boron, classified as a metalloid, is not found naturally on the earth. Industrially, very pure boron can be produced, but this is difficult, because the boron tends to form refractory materials containing a small amount of carbon or other elements.

The reactivity of the boron depends on its shape (amorphous and crystalline form). Polymorphs of the crystalline boron include a-rhombohedral, β-rhombohedral, a-tetragonal, β-tetragonal. Amorphous boron is dark brown to black and can be slowly oxidized in the air at room temperature, while the crystalline boron is usually gray-black, dark gray, hard, brittle, shiny, and metal-like. The crystalline boron is much less reactive than the amorphous form and can be oxidized very slowly, even at a higher temperature. In recent years, amorphous boron is used as igniter especially in rockets and ramjets.

Many methods have been developed for production of elemental boron or amorphous boron. In the literature, the preparation of elemental boron is divided into four categories, namely; reduction of boron compounds by metals, reduction of boron compounds by electrolysis, reduction of boron compounds by hydrogen and thermal decomposition of boron compound. (A.E. Newkirk, 1964).

The most suitable method in which the elemental boron can be produced industrially is the electrochemical process. The molten salt electrolysis produces a molten salt bath in the production of boron by melting the boron salts at certain temperature ranges. Molten salt electrolysis approach using either melts containing borate or fluoborate as boron source with metal or carbon electrodes. Since the electrolysis took place at temperatures much below the melting point of boron, the deposits were powdery and had to be refined further to get the purity. In production of elemental boron through the method of fused salt electrolysis, boron salts are fused within certain temperature intervals to a form a fused salt bath. In this method, the compound including boron is fused with an alkali metal chloride or fluoride within the range of 300-1000°C. as a result of electrolysis process applied in this bath, elemental boron is deposited on the cathode material in the used that is metal or carbon. If the initial salt is B2O3 (Boron oxide), the reaction at cathode progresses as seen in reaction.

$$B_2O_3 + 3\ e^- = B + BO_3 \quad (1)$$

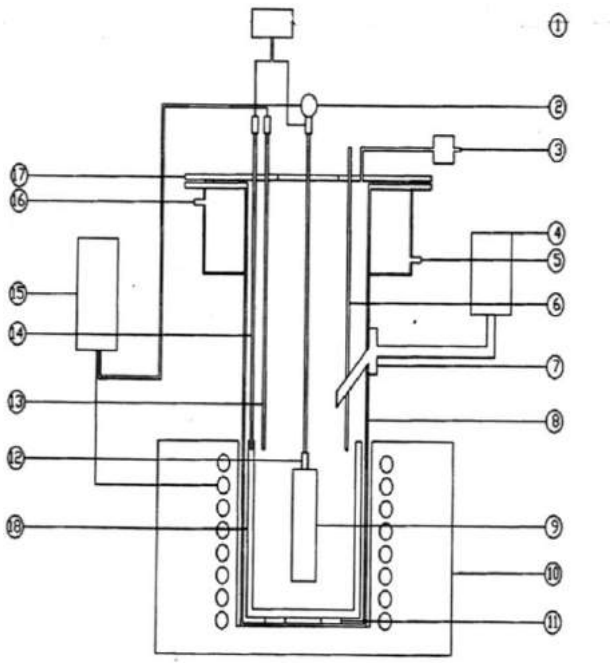
The earliest study on this subject is the deposition of elemental boron powders on an iron cathode after KCl (potassium chloride) and KFB4 (Potassium fluoborate) salts are fused within the range of 650-1000 °C (Cooper et al., 1951). Purity of the boron deposited on the iron cathode achieves 98%.

In another study conducted by the same team, BCl3 and BF3 were passed through the salt bath in different experiments to supply boron without interrupting electrolysis process (Cooper et al., 1959). When these gases were used, elemental boron powders with a purity of 99% were deposited. According to a patent of Nies et al. (1954), B2O3, KCl and KF salts were fused at certain ratios in a graphite pot. The electrolysis process was resulted in elemental boron deposition with purity varying between 90 and 97.5% on the cathode.

Stern and Mckenna (1959) heated alkali metal chlorides (KCl, NaCl), alkali metal boron fluorides (KBF4, NaBF4, LiBF4) and boron fluorides in a boron carbide deposited graphite pot (as anode) in a range of 375-1000 °C to form a fused salt bath. Elemental boron was deposited on the iron cathode in the form of small crystalline particles at the end of the electrolysis

process. The deposited boron was separated from the iron cathode and leached by HCl to produce elemental boron with purity of 96.3%.

One of significant studies conducted recently by using this method is available in the study of Jain et al., in which boron powders produced by electrolytic ways were characterized (Jain et al., 2008). In this study, the salts of KBF4, KF and KCl were melted in a graphite pot at 800°C and the electrolysis process was conducted. As a result, elemental boron powders with purity of 95-99% were deposited on the iron cathode. Results of the detailed characterization studies conducted on boron powders produced in the study are available (XRD, SEM).



A study conducted in our nation on elemental boron production from fused salt electrolysis is available in the patent obtained by Yıldıran and Güler'in (2006). Electrolysis process was conducted by using borax ($Na_2B_4O_7$) fused in a graphite pot heated until 1000 °C inside an induction coil and iron cathode. Amorphous and crystalline elemental boron powders with purity of 98-99% were synthesized. This process is based on the principle of production involving fused salt electrolysis of the compound containing boron in a range of 400-1000 °C in presence of alkali metal chloride/fluoride and enables elemental boron production with purity up to 99%. However, to achieve such purity grade, electrolysis process must be followed by another process (HCl leaching etc) to separate cathode and powders. This method generally produces amorphous boron powders.

In our method, the boron-containing compound is melted between 450 - 700°C with alkali metal fluoride. At the end of the electrolysis process applied to this bath, the elemental boron is collected on the metal or carbon cathode material used. As a result, a system has been developed to enable the production of elemental boron, which is used as a solid fuel in the nuclear reactions, to be produced more economically in high purity.

System Design

The new system offers many novelties like eliminating some unfavorable situation encountered during fused salt electrolysis, enabling the use of the system for industrial purposes, collecting the product, shortening reaction time and reducing unit energy cost. Our system is generally composed of a furnace that is able to achieve high temperatures (10), a stainless steel reactor (8), water cooling jackets (5 and 16) anode (18), cathode (9), an electrical control system for the furnace (15), a controlled direct current supply for electrolysis (1), a material supplying bunker (4), a thermometer (14), a gas leaching neutralization chamber (3) and a controlled rotor (2) and their mechanical and electrical connections. The controlled direct current supply for electrolysis (1) is a current supply of supplying 50-250 Ampere 220 Volt DC (Figure 1). Figure 2 shows the factory design of the system.

1.Controlled direct current supply, 2. Controlled rotor, 3. Gas leaching neutralization chamber, 4. Material supplying bunker, 5.Water cooling jacket, 6. Gas inlet pipe, 7. Material supplying bunker's reactor entry

port, 8. Stainless steel reactor, 9,Cathode,10. Furnace, 11.Electrical insulating material , 12. Cathode electrode head, 13.Thermocouple,14.Thermometer, 15. Electrical control system for the furnace, 16. Water cooling jacket, 17. Reactor top cover, 18. Anode

Fig 1. The systematic diagram of stirrer molten salt electrolytic method

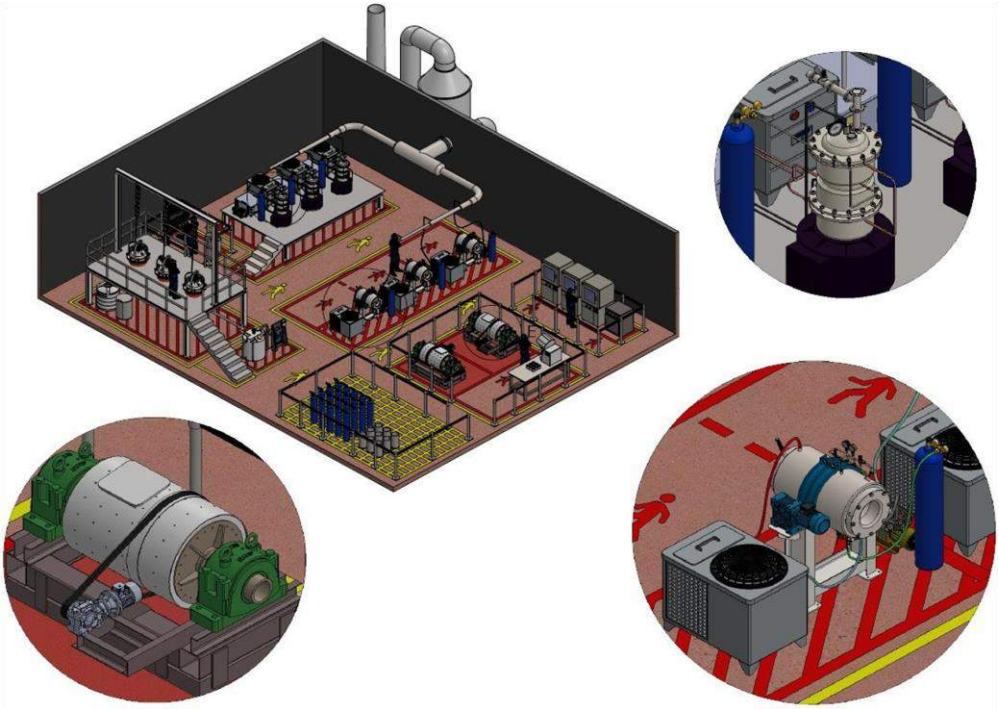


Fig 2. The systematic figure of the pilot plant process of molten salt electrolytic method

METHODS

Chemicals

Electrodeposited elemental boron was prepared by low temperature molten salt electrolysis method. Analytical reagent grade hydrochloric acid and acetone were procured from Sigma/Aldrich. Boron oxide has been used as a raw material supplied by Eti Maden (0.20 mm -0.30 mm particle size, min 98% purity). Analytical reagent grade and KBF4 (Potassium fluoborate) having purity greater than 99 wt. % were procured from Sigma. Graphite (purity %99.1) and iron (purity 99%) were obtained from Armco.

Processing of elemental boron

Lot A:

2000 g of KBF_4 and 100 g of B_20_3 are mixed in the graphite pot. The pot is placed inside the stainless steel reactor (8). Then, the cathode (9) fixed to the top cover is placed in the graphite pot. The system is sealed tightly. Argon gas is introduced to the medium to purge oxygen inside. This operation lasts for 15 minutes. The furnace (10) is heat up to 527-543 ^{0}C. The cooling water system is opened. Meanwhile, the controlled rotor (2) at the head of the cathode (9) and its cycle time are adjusted. The cathode (9) is rotated. Simultaneously, voltage in the range of 7.1-7.7 V is supplied to the system. Current is supplied until 200 ampere and rotation continues. Argon gas supply is stopped and waste gases are neutralized in the gas leaching neutralization chamber (3) before releasing to atmosphere. The process takes one hour. Current drop starts. When it reduced to 50 A, further 100 g of B_2O_3 is added to the system. Current is supplied for

further one hour. Then, current is interrupted. Top cover is opened to remove the cathode rod and the dismountable cathode that is equipped to its end is detached from the system and the new one is attached. The new cathode is immersed into the solution. The process restarts.

Lot B:

3000 g of KBF_4 and 200 g of B_20_3 are mixed in the graphite pot. The pot is placed inside the stainless steel reactor (8). Then, the cathode (9) fixed to the top cover is placed in the graphite pot. The system is sealed tightly. Argon gas is introduced to the medium to purge oxygen inside. This operation lasts for 15 minutes. The furnace (10) is heated up to 510-530 ^{0}C. The cooling water system is opened. Meanwhile, the controlled rotor (2) at the head of the cathode (9) and its cycle time are adjusted. The cathode (9) is rotated. Simultaneously, voltage in the range of 6.8-7.1 V is supplied to the system. Current is supplied until 250 ampere and rotation continues. Argon gas supply is stopped and waste gases are neutralized in the gas leaching neutralization chamber (3) before released to atmosphere. The process takes one hour. Current drop starts. When it reduced to 70 A, further 250 g of B2O3 is added to the system. Current is supplied for further two hours. Then, current is interrupted. Top cover is opened to remove the cathode rod and the dismountable cathode that is equipped to its end is detached from the system and the new one is attached. The new cathode is immersed into the solution. The process restarts

Lot C:

1000 g of KBF_4 and 250 g of B_20_3 are mixed in the graphite pot. The pot is placed inside the stainless steel reactor (8). Then, the cathode (9) fixed to the top cover is placed in the graphite pot. The system is sealed tightly. Argon gas is introduced to the medium to purge oxygen inside. This operation lasts for 15 minutes. The furnace (10) is heated up to 480-490 ^{0}C. The cooling water system is opened. Meanwhile, the controlled rotor (2) at the head of the cathode (9) and its cycle time are adjusted. The cathode (9) is rotated. Simultaneously, voltage in the range of 7.0-7.6 V is supplied to the system. Current is supplied until 250 ampere and rotation continues. Argon gas supply is stopped and waste gases are neutralized in the gas leaching neutralization chamber (3) before released to atmosphere. The process takes one hour. Current drop starts. When it reduced to 100 A, further 100 g of B2O3 is added to the system. Current is supplied for further two hours. Then, current is interrupted. Top cover is opened to remove the cathode rod and the dismountable cathode that is equipped to its end is detached from the system and the new one is attached. The new cathode is immersed into the solution. The process restarts.

RESULTS AND DISCUSSION

The data taken after the experimental part is given in Table 1. KBF4 and B2O3 were prepared as 3 different mixtures. A conventional he potassium fluoborate-boric acid bath containing these salts in the ratio of about 1 to 9, respectively was electrolyzed for 3 hours and 5,3 hours, during which period the current dropped 260 ampere to 200 ampere. As shown in Figure 3, as the concentration of potassium fluoborate decreases, the current is also reduced. Using iron as cathode, the cost has been tried to be reduced. The cost was tried to be reduced using iron as a cathode. Iron is not used due to its properties and boron reactivity. A large portion of the boron deposit was easily removed from the cathode by filtration with water. A thin sticky boride layer formed and remained in the iron cathode. With leaching of HCl with different molar, this remaining layer was recovered. During the operation of the cell, a thin carbon plate was formed on the surface of the melt bath. The cleaning of this carbon layer greatly improved the purity of the boron product.

Table 1. Summary of experiments on the molten salt electrolytic production of elemental boron (For iron electrodes)

	Bath components, w%								
	KBF4	B2O3	Melting temp (C)	reaction time (h)	Volts (V)	Amp (A)	Product yield %	Energy consumption (kWh)/100 g B	Energy efficiency (kW)
LOT A	99.01	0.99	527-543	4.7	7.1-7.7	200	84.6	7755	60.3
LOT B	87.3	12.7	510-530	5.3	6.8-7.1	240	87.3	8904	40.7
LOT C	75.9	25.9	480-490	3.7	7-7.6	260	89.3	7022	81.2

Product yield%: It is the ratio of the amount of solids collected in the cathode to the theoretical amount after washing and leaching.
Energy efficiency (kW) : The amount of energy consumed for 100 g of product. Including the energy consumed to heat.

Table 2 shows the effect of change in experimental parameters on purity. In different molars, leaching was performed in HCl solution. First of all, the cathode rod removed after the end of the reaction was immersed in 15% and 30% solution for 15 and 30 minutes. The solution degrees were set to 40 C and 60 C. The solution was thoroughly mixed and filtered. The solid deposits were rinsed in hot pure water. The residue is dried in a vacuum dry system and packaged. These procedures were repeated for three different experiments. As a result, the degree of acidity and the change in purity rate were observed as the temperature increased. The highest purity was obtained in 15% solution of 15% acid solution in lot B. Figure 3 shows elemental boron.

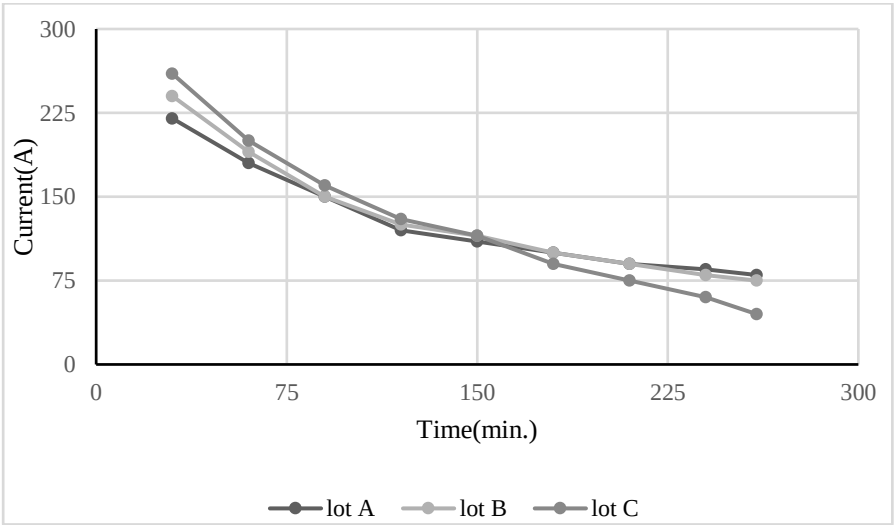


Fig 3. Current -time graph of the electrolysis system

Table 2. Effect of change in experimental parameters on purity

	Acid leaching w%				
SAMPLE	15 % HCl	30 % HCl	Mixture time (min.)	Temprature (C)	Efficiency % (After leaching)
LOT A	+	-	15	40	93.7
	+	-	15	60	91.7
	+	-	30	40	82.7
	+	-	30	60	74.8
	-	+	15	40	87.1
	-	+	15	60	82.5
	-	+	30	40	78.5
	-	+	30	60	76.3
LOT B	+	-	15	40	94.2
	+	-	15	60	89.1
	+	-	30	40	87.6
	+	-	30	60	74.3
	-	+	15	40	86.5
	-	+	15	60	80.4
	-	+	30	40	78.4
	-	+	30	60	73.2
LOT C	+	-	15	40	92.6
	+	-	15	60	90.3
	+	-	30	40	86.4
	+	-	30	60	77.3
	-	+	15	40	83.2
	-	+	15	60	79.2
	-	+	30	40	74.3
	-	+	30	60	71.2

Efficiency % (After leaching): Dry matter mass/ 100 g of electrolysis product

Fig 4. Amorphous elemental boron

CONCLUSIONS

Although the high purity boron was not successfully prepared by the electrodeposition from the fused salt baths, this study aimed to identify several the many parameters and the factors affecting the preparation method of this element. The working temperature of the fused salt baths is between 450 ° C and 550 ° C. In terms of yield purity and the quality of resources, the baths operating between 510-530 ° C are the most satisfactory. Table 3 shows the optimum parameters of boron. The highest purity was found in lot B. The best results in terms of boron purity and yield were obtained from the fused salt baths of potassium fluoride. With this h

range was used as feed pump and preparative chromatography pumps (Fluid Metering Inc., U.S.A.) with 0-1240 mL/min flow rate ranges were used as eluent and cleaning pumps, respectively. At the top of the column, there is no air transfer and during the operation, a special pressurization technique is employed for keeping the feed and elution flow rates constant at their setting values regardless of the fluctuations of actual pressure drop in the column during operation that might stem from the small change in bed height i.e. shrinking. This level settling mechanism was also controlled by proprietary software commands the proportional control valve for regulating head space air pressure so as to maintain the liquid level at the set value within the range of ± 1 mm.

Figure 3:

Schematic diagram of the experimental apparatus, P-CAC

Resin is packed in the annulus which is between concentered two cylinders as slurry packing method. The slurry solution of 50% water and 50% Mitsubishi Diaion CRB 03 boron specific resin by volume is fed to the annulus and the water of the slurry solution is exhausted from the bottom of the bed. It is very important to be packed the column with resin without channeling because channeling and disorder in the bed damage the flow distribution and contribute to band broadening, overlap of zones resulting in decreased product efficiency and quality (Vogel J. H. et al., 2002; Majors R. E. et al., 2004). Therefore the packing was made by controlling that the water level was always above the bed level. The feed and elution solutions were fed through the entrances on the air-blocker head of the column. The regeneration was done before the experiments as a determined method. The resin was conditioned as with diluted HCl solution and distilled water. For boron enrichment from aqueous solutions with Nmethylglucamine type resins, it is observed that when pH < 7, adsorption of ^{10}B isotope to the resin phase is greater than that of ^{11}B and for the case of pH values greater than 11, no enrichment in boron isotopes occur (Sonoda A. et al., 2000). These researchers suggest that the difference between the tetrahedral coordination geometry of boron complex of ^{10}B isotope in the resin and the planar trigonal coordination geometry of boron complex in solution phase result in fractionation. The opposite case occurs for ^{11}B. It was reported a similar case for different studies on conventional packed columns (Kakihana H. et al., 1977). During experiments the boron isotope ratio analyses were done by using ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) instrument (Perkin Elmer, Model: ELAN 9000, U.S.A.).

In this study, boron isotope enrichment experiments were done under determined conditions by using CAC column system with the parameters such as eluent solution flow rate, concentration of feed solution and rotating speed of column. At first, these parameters were simulated by using MATLAB program and the experimental design was done by considering these

The Effect of the Elution Solution Flow Rate

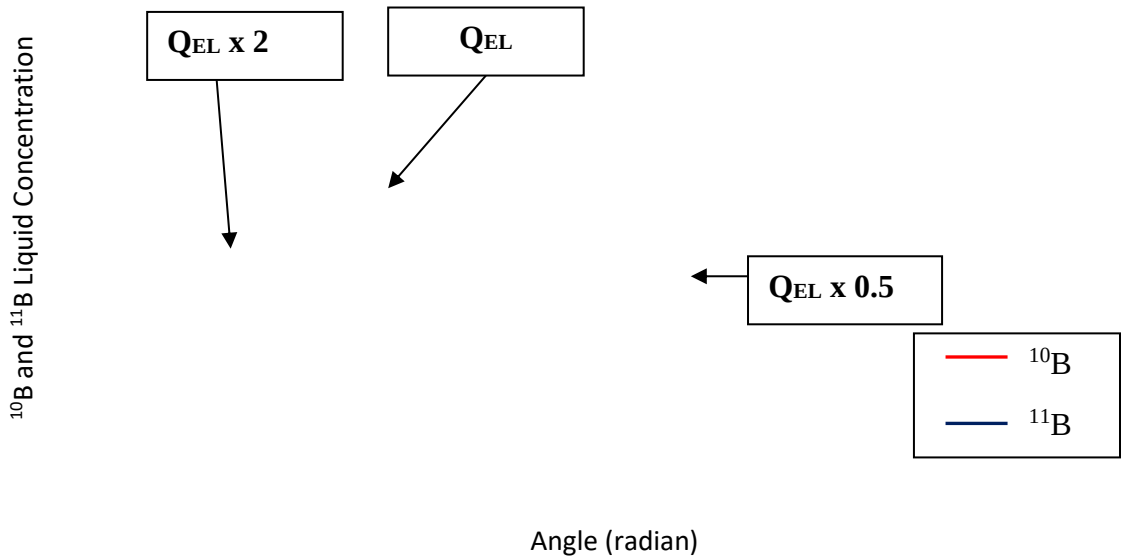


Figure 6: The Effect of the Elution Solution Flow Rate

According to the Figure 6, the output boron concentration gets diluted while eluent solution flow rate increases as expected. Also, peak height decreases while eluent solution flow rate increases. This situation can be explain as when eluent solution flow rate increases the concentration difference between resin and solution accordingly desorption driving force decreases. As a result the transport rate of the borate ions to solution decelerates and the ions release with delay thus peak height decreases.

Table 2. The effect of the eluent solution flow rate

Eluent Solution Flow Rate (mL/min)	^{10}B Isotope Ratio	B concentration (mg/L)
150	22,50	101,82
200	22,67	80,96
375	23,14	51,36

As mentioned above, final boron concentration decreases while eluent solution flow rate increases and the experimental results were found as suitable to simulation results. On the other hand, maximum boron isotope ratio was taken from the 375 mL/min eluent solution flow rate. In view of the second step of the project which is the evaporated the solutions for further isotope separation experiments, maximum eluent solution flow rate was chosen as the experiment condition due to the highest isotope ratio.

The effect of the feed solution concentration

Figure 7: The effect of the feed solution concentration

As theoretical, if the feed solution concentration increases the final boron concentration would

Figure 8: ^{10}B isotope enrichment values at P-CAC outlet streams

CONCLUSION

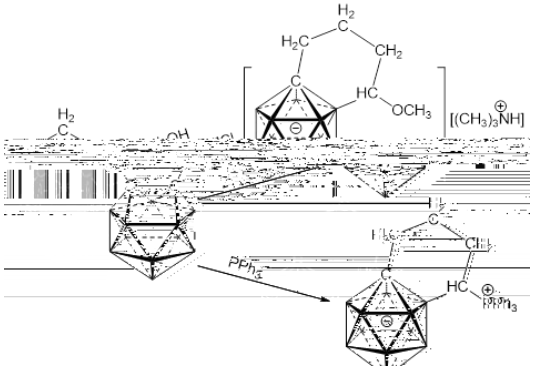
In this study, the optimum isotope separation conditions were determined by comparison

Carbon Insertion

Boron insertion methods are multistep methods; hence carbon insertion can be seen as an easier method. Last added vertex to cluster is carbon in this insertions. Carborane can be synthesized from $B_{11}H_{14}^-$ by dichlorocarbene insertion (Franken et al., 2001). Carbenoid formation mechanism in the process is not proven yet. However, DFT calculations on reaction pathway was done and accepted by scientists (Rempala & Michl, 2003). Sodium hydride was used to deprotonate $B_{11}H_{14}^-$, and ethoxide was used to deprotonate chloroform for the last carbon vertex. Instead of using chloroform, bromoform and iodoform were also tried. However, main products were not $CB_{11}H_{12}^-$. Even in reaction with iodoform, iodoform took an oxidant role and lead to the formation of *closo*-$B_{11}H_{11}^{2-}$ (Douvris & Michl, 2006).

Carbon Extrusion and Boron Extrusion

Carbon extrusion reactions are based on loss of carbon vertex from supercarboranes. Having more than twelve vertices on carboranes named them as supercarboranes. 1,2-$(CH_2)_3$-1,2-$C_2B_{11}H_{11}$ is 13-vertex carborane which was transformed to a 12-vertex carborane also changed its position from *endo*- to *exo*- by treating with different kind of bases (Zhang, Chan, & Xie, 2008),(Jelinek, Plesek, Mares, Hermanek, & Stibr, 1987).



Scheme 3. *Carbon extrusion reactions. Other vertices are B-H.*

Even if carbon atom extrusions from carborane clusters seem rare reactions, they had been observed in different studies which were summarized by Maik Finze (Finze, 2007).

Boron extrusion reaction was observed with carbon atom extrusion while 2,3-$(CH_2)_3$-2,3-$C_2B_{12}H_{12}$ cluster converted from 14-vertex carborane to 12-vertex CB_{11} cluster (Zhang, Zheng, Chan, & Xie, 2009).

Applications of Boranes and Carboranes

Carborane clusters which were produced in ZIP, HEF projects during World War II (Grimes, 2016a). They are known as a high energy density materials and used as propellants for high burning composites (M. a. Schroeder, 1998; Sivaev, 2017). Lithium rechargeable batteries are another field that dodecaborane derivatives can be used (Johnson, 1980, 1981, 1982). Lithium salts of dodecahydrododecaborane and dodecachlorododecaborane are examples of them. As mentioned before, boron clusters are thermally stable and polymers of dodecaborane and dodecacarbaborane clusters, too (Hertler & Raasch, 1964). They can be also form non-linear optics materials (Kaszynski & Douglass, 1999) means liquid crystals at room temperature which can be used for electro-optics and ion selective electrode (Fibbioli, Berger, Schmidtchen, & Pretsch, 2000). Dodecaborane was also studied for nuclear waste purification (Bernard et al., 2002; Gruner, Bonnetot, & Mongeot, 1997) because of its weak hydrogen bonds which can be formed between cluster and metal mono anion and dianion. Being used very much in organic chemistry, dodecaborane and dodecacarbaborane derivatives were also studied in medicinal chemistry. Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) has led to this field (Hawthorne, 1993; Nedunchezhian, Aswath, Thıruppathy, & Thirugnanamurthy, 2016). Nuclear medicine (Tolmachev, Bruskin, Sivaev, Lundqvist, & Sjöberg, 2002), X-ray contrast agent (Dominique

^{11}B NMR in d_6-acetone; -40.00 ppm (B-H),-20.00 ppm (B-H), 0.00 ppm (B-H). The IR spectrum consists of absorptions at 2500 cm^{-1}(vs) for B-H streching.

Synthesis of undecamethyl-*closo*-dodecacarbaborate, [$(CH_3)_3NH^+$][*closo*-$HCB_{11}(CH_3)_{11}^-$], (5)

Suspension of [$(CH_3)_3NH^+$][*closo*-$HCB_{11}H_{11}^-$] (0.09 g, 0.44 mmol) in $(CH_3)_3Al$ was prepared in the 50 ml round bottom flask which was flashed with argon and closed with septum. $(CH_3)_3Al$ (2 M in Heptane, 10.00 ml) was added with syringe. Gas outlet was also given to reaction to prevent overpressure medium. Then CH_3I (0.91 ml, 14.56 mmol) was added slowly and round bottom flask was taken into oil bath. Temperature was settled to 45 ºC and stirred for one week. After one week reaction was taken into sand-bath and settled with condenser. Reaction was stirred at 150 ºC for one more week. After this procedure reaction was cooled to room temperature and solvent was evaporated. Solid part was stirred in n-pentane (20.00 ml) for 20 minutes and decantation was done. Ethanol (20.00 ml) was added and stirred for 1 hour at room temperature. Filtration was done with sintered frit glass funnel by vacuum filtration. Solids on sintered frit glass funnel was dissolved with water and $(CH_3)_3N.HCl$ (0.10 g, 1.00 mmol) was added and the reaction solution was stirred. 1 ml CH_3OH was added and kept in hood for crystallization. Formed crystals were filtered and dried on filter paper then, dissolved with acetone (10.00 ml) and the solvent was evaporated. Product was 0.10 g (0.29 mmol, 65.62 %). . ^{1}H NMR Spectrum in d6-acetone; -1.00-0.00 ppm (m) (B-CH_3).

RESULTS AND DISCUSSION

This study starts with converting $NaBH_4$ into *nido*-$B_{11}H_{14}^-$ anion, inturn, will be converted into *closo*-carboranes and decaborane (*nido*-$B_{10}H_{14}$).

Conversion of $NaBH_4$ into *nido*-$B_{11}H_{14}^-$

This reaction involves $NaBH_4$ treated with $BF_3.O(CH_2CH_3)_2$. This reaction produces numerous volatile boron cages which are toxic (as literature indicates) (Geis et al., 2009). Therefore, a special reaction setup should be used (*vide infra*).

Na^+ salt of undecaborate (*nido*-$B_{11}H_{14}^-$) anion was synthesized according to Dunks' method (Dunks & Ordonez, 1978). Dunks and co-workers used mechanical stirrer, reservoir, pump, receiver and dry ice condenser which form very complicated setup for this synthesis. Firstly, setup was adapted to our laboratory conditions to reduce the expenses and to eliminate time-consuming steps within the safety rules. Our setup is formed from thermocouple magnetic stirrer, oil bath, two-necked round bottom flask, $NaBH_4$ in diglyme, dropper with as equalizer, $BF_3.O(CH_2CH_3)_2$, reflux condenser, trap, acetone trap. Lower boranes are volatile which can be pacified with acetone, so acetone trap has to be used to prevent ces41kendict pr-958e a

in water. $NaB_{11}H_{14}$ is pyrohoric. Hence, cation exchange reaction was done from Na^+ to $(CH_3)_3NH^+$, not only for isolation of compound but also to make the salt stable. ^1H NMR of *nido*-$B_{11}H_{14}^-$ in d_6-acetone shows, B-H peaks ranging from 0.7-2.5 ppm due to boron coupling. This characteristic of *nido*-$B_{11}H_{14}^-$ ^1H NMR spectrum.

Synthesis of $[(CH_3)_3NH^+][closo\text{-}CB_{11}H_{12}^-]$, (3)

Before starting the synthesis of $[(CH_3)_3NH^+][closo\text{-}CB_{11}H_{12}^-]$ (**3**), all required precautions should be taken. Synthesis of compound **2** is not easy in terms of safety. That in our laboratory, several minor incidents occurred during this synthesis. The minor accidents could turn into extremely large accidents in the hands of unexperienced researchers. While synthesize compound **3** firstly Michl's method was tired(Franken et al., 2001). By dichlorocarbene insertion to compound **1**, compound **2** can be synthesized. As a starting material $B_{11}H_{14}^-$ was preferred because as it was explained above, it can be synthesized in our laboratories. For this synthesis, after three unsuccessful attempt that resulted with explosions, synthesis was successfully achieved. The reaction was carried out in THF, first NaH was added to convert $(CH_3)_3NH^+$ into Na^+ salt and also convert *nido*-$B_{11}H_{14}^-$ into $B_{11}H_{13}^{2-}$. Then the solvent was removed to eliminate all the $(CH_3)_3N$. Dry salt was dissolved in dry THF which was put under argon atmosphere. Then two separate syringes, EtOH and $CHCl_3$ were added to this slurry slowly at 0 ºC. If temperature is ambient temperature, the reaction is so fast that it is difficult to control that the reaction explodes.

The formation mechanism of $CB_{11}H_{12}^-$ was studied by Josef Michl's group using computational methods (Rempala & Michl, 2003). Hydride abstracts one proton of cage and borane cage will become dianion. At this step *in situ* formed dichlorocarbene can be attached on boron atom whose proton was taken. At this step there is two different ways that both all them were plausible mechanisms. At the first one, the removal of chloride ion was continued by carbon insertion into the cage which still has one chloride on it. Then, it was assumed that mechanism goes on because of insoluble NaH. NaH continues to abstract protons from cage and with the acidic workup, cage was closed. At the second way, which is also possible that has lower activation energy during the removal of chloride ion and also hydronium ion by NaH. But has one more step than first one that cage reconstructs itself.

Procedure for the sythesis of compound **3** was developed after explosions. Safety should be prior for scientists. *nido*-$B_{11}H_{14}^-$, (**1**), was not isolated in method 2 and reaction was continued in the same reaction flask to synthesis compound **2**.

***Scheme 4*.** Reaction conditions for compound **2**.

Above mentioned reaction involves $B_{11}H_{14}^-$ as $(CH_3)_3NH^+$ salt. Then, to synthesize $CB_{11}H_{12}^-$ and separation, this compound was converted back Na^+ salt of it. This process was time

consuming and involves risky steps in terms of safety. Therefore, we thought that after $[Na^+][B_{11}H_{14}^-]$ synthesis completed in diglyme and separation of $NaBF_4$ from the reaction mixture, we could treat $NaB_{11}H_{14}$ with NaH *in situ* then, treat them with EtOH and $CHCl_3$. This reaction also yields $[Na^+][CB_{11}H_{12}^-]$. However, the purification steps were lengthy and difficult. Synthesized $[Na^+][B_{11}H_{14}^-]$ was kept in diglyme which was reaction solvent at fridge until next step was achieved. It was assumed that formation yield of $[Na^+][B_{11}H_{14}^-]$ was 100 %. Hence, for the next step equivalents were calculated according to this assumption. Reaction solvent was homogeneous and taken portions assumed that have same amounts.

For the synthesis $CB_{11}H_{12}^-$, steps were followed which were explained in experimental part. To avoid any explosion, excess EtOH can be added to the reaction after all additions were completed to inactivate excess NaH. Solution was acidified with HCl to be sure from protonation of carborane cage. After finishing reaction, yellow oily matter was observed which needs purification. Purification steps took many times until obtaining crystals from reaction by recrystallization. All purification steps were done by methanol and water by changing their ratios. Changing ratio did not work so, separation was also done during these crystallizations. Product was as a trimethylamine salt which can precipitated in water and can be dissolved in MeOH. After many trials, all solvents were combined in order not to lose any product and then evaporated. After evaporation, 30 ml MeOH was added and oily matter was tried to be dissolved. Then filtration was done. 20 ml more MeOH was also added to wash undissolved oily substance. Dissolved part was yellow and residual matter was white. Collected MeOH phase was evaporated until approximately 5 ml solvent was left in the flask and 30 ml distilled water was added. Solution was kept at hood for two days to observe crystals. Formed crystals were filtered and same procedure was applied again. In that way, more purified products can be obtained.

Synthesis and Derivatization of *nido*-$B_{10}H_{14}$, (3)

For the synthesis of *nido*-$B_{10}H_{14}$, $NaB_{11}H_{14}$ is used as a starting material and was used as synthesized without any purification. For the next step, water-diglyme azeotrope was also used to remove diglyme from reaction medium by solvent exchange reaction. Dunks and coworkers were also synthesized decaborane(14) and their reaction conditions and setup were modified to our laboratory (Dunks, Palmer-Ordonez, & Hedaya, 1983). Highly complicated and high price glass equipment did not want to use in our laboratory. Setup was designed in a simplest way to do this reaction easily and in a safe manner.

Thermocouple magnetic stirrer, oil bath, two-necked round bottom flask, $NaBH_4$ in diglyme, dropper with gas equalizer, $BF_3.O(CH_2CH_3)_2$, H_2SO_4 aqueous solution and H_2O_2, respectively, condenser, round bottom flask to collect water were used in this step.

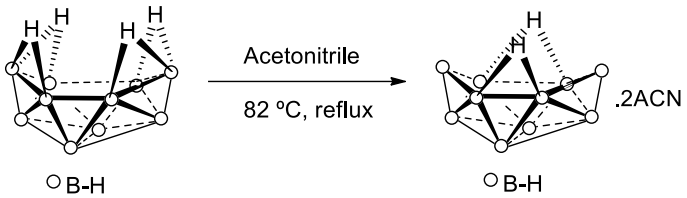
While changing reaction setup from reflux to distillation setup, the reaction content was under argon gas. It is important to add water drop by drop in order to prevent bubbling and high pressure because of formation of H_2 and also to maintain same rate with the distillation. It is also necessary to give a vent to distillation apparatus in order not to pressurize the system. Solvent exchange step took three days until collecting 1 L of azeotrope solution. It might better use heating mantle in this step instead of oil bath to do faster distillation. As $B_{10}H_{14}$ is hydrophobic material as it is formed, it is transferred into cyclohexane phase during the reaction. Stirring should be always on and at high rate to maintain homogeneous solution. At this step, solution cannot be kept. It should be separated from water and precipitates. As mentioned before, decaborane is hydrophobic but when it stays in contact with water it starts to decompose to smaller borane cages. Hence, cyclohexane and water phases were separated immediately after filtration of reaction. During filtration more cyclohexane was used to wash precipitates and to collect all the product. Separation was done in extraction funnel and also cyclohexane phase was washed with water in order to remove other water soluble side products which were might still in the cyclohexane solution after filtration like $NaBF_4$, $B(OH)_3$ and Na_2SO_4. The presence of $B_{10}H_{14}$ was confirmed by addition of quinoline in a test tube in 1 ml

cyclohexane decaborane solution. A red complex is formed. This red complex shows us the presence of $B_{10}H_{14}$ (Hill, Merrill, Russell, Hill, & Heacock, 1959). After observing red complex all decaborane product was converted to acetonitrile-decaborane complex to avoid from toxicity of decaborane and to easily undergo derivatization reaction. The decaborane acetonitrile complex was further characterized with IR spectroscopy. The peak at 2500 cm^{-1} shows the B-H stretching which is characteristic to borane cages. This is consistent with literature (Pérez, Sanz Miguel, & Macías, 2018). The reactions were summarized in *Scheme 5* and *Scheme 6*.

$$17NaBH_4 + 20BF_3.O(C_2H_5)_2 \longrightarrow 2NaB_{11}H_{14} + 15NaBF_4 + 20\ O(C_2H_5)_2 + 20H_2$$

$$2NaB_{11}H_{14} + 20H_2O + 8H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow B_{10}H_{14} + 12B(OH)_3 + 18H_2 + Na_2SO_4$$

Scheme 5. Overall reaction for the synthesis of *nido*-$B_{10}H_{14}$.



Scheme 6. Formation of acetonitrile-decaborane complex.

Decaborane(14) was kept in cyclohexane in order to prevent its contact with air. Hence, cyclohexane was taken with syringe from a closed round bottom flask and acetonitrile was added. Crystals were used as they are, that is, some cyclohexane stayed in reaction the medium. Cyclohexane does not have any effect to next step so, dodecaborane(14) was used as it is. Solution was taken to other closed round bottom flask with syringe for starting to this reaction. 60 ml of acetonitrile was added and condenser was set up upper side of the round bottom flask. Reaction was heated up to 82 ºC with thermocouple and refluxed during 2 hours then stirred at ambient temperature for a day. By decantation all solvent was removed.

Derivatization of dodeca-*closo*-carbaborane, $CB_{11}H_{12}^-$

$[(CH_3)_3NH^+][CB_{11}H_{12}^{2-}]$, (**2**) crystals were methylated according to the mentioned procedure. Previously, such a reaction was accomplished with MeOTf (King, 2000). MeOTf is extremely reactive and toxic. Therefore elimination of this chemical from a reaction is desired.

In this reaction, until addition of CH_3I, dissolvation of reactant could not be observed. Before settled with condenser do not forget to grease sockets in order to prevent grip of glasses. CH_3OH can dissolve product completely and in water $(CH_3)_3NH^+$ salts can be precipitated so, they were chosen as a crystallization solvent with water. Formed crystals were filtered and dried on filter paper. Then, dissolved with acetone (10.00 ml) and solvent was evaporated. Acetone was used to purify product. While waiting for crystallization, little excess amount $(CH_3)_3N.HCl$ can also be precipitated. Hence, acetone was used that only dissolve product and do not dissolve $(CH_3)_3N.HCl$.

CONCLUSIONS

In this study, feasibility of synthesis of boron cages and carboranes were examined in our laboratories. The synthesis of such cages were successfully synthesized in our laboratories. Eleven vertex boron cages are relatively stable and were synthesized from $NaBH_4$. Synthesis of such compounds are relatively hard and long in terms of safety. This study proved that such synthesis could be done as experience gained with many failed experiments with minor accidents.

This study also proved that all of the carborane cages could be synthesized from $NaBH_4$, a relatively cheap and easy to handle compound. The hydride was converted to undecaborate cage with action of a Lewis acid, BF_3. Undecaborate was either converted to decaborane through an oxidation reaction or used as it is for the synthesis of $CB_{11}H_{12}^-$. Although these borate sodium salts are soluble in water, their $(CH_3)_3NH^+$ salts are insoluble. This makes isolation of these compounds affordable. The $(CH_3)_3NH^+$ salts are soluble in ethanol and methanol. With $CB_{11}H_{12}$ anion in hand, this compound could be converted to $HCB_{11}(CH_3)_{11}$ anion to increase the solubility of the salts in nonpolar solvents. Such a process previously done with MeOTf and CaH_2 in sulfolane. In this study, we discovered that CH_3I and $Al(CH_3)_3$ could do the methylation on $CB_{11}H_{12}$ anion where hydrides exchange with methyl group. It was also shown that the methylated carborane anion's cation could easily be exhnaged with other cations (With this many nacked cations could be prepared in our laboratories.). Such compounds could be used to capture carbocations and characterize them. Decaborane(14) was also successfully synthesized from $B_{11}H_{14}^-$.

In short, this study proved that the strategically important boron and carborane cages could be synthesized in our laboratories. These compounds could also be further derivatized for many potential applications. Such synthesis need to be done by experienced persons. This experience was also gained through this study.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank BOREN for funding (2018-30-06-30-004).

We would also like to thank to METU BAP (YLT-103-2018-3662, BAP-07-02-2017-004-139).

REFERENCES

Alexander, R. P., & Schroeder, H. (1963). Chemistry of Decaborane-Phosphorus Compounds. IV. Monomeric, Oligomeric, and Cyclic Phosphinocarboranes. *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1107–1110.

Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., & Armstong, F. (2009). The Group 13 Elements. In *Inorganic Chemistry* (5th ed., pp. 325–334). Oxford: Oxford University Press.

Batsanov, A. S., Fox, M. A., Goeta, A. E., Howard, J. A. K., Hughes, A. K., & Malget, J. M. (2002). A convenient cyanide-free "one-pot" synthesis of nido-Me_3N-7-$CB_{10}H_{12}$ and nido-7-$CB_{10}H_{13}$−. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2624.

Bernard, R., Cornu, D., Grüner, B., Dozol, J.-F., Miele, P., & Bonnetot, B. (2002). Synthesis of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ based extractants and their application for the treatment of nuclear wastes. *Journal of Organometallic Chemistry*, *657*, 83–90.

Cyvin, B. N., Brunvoll, J., & Cyvin, S. J. (1984). Normal Coordinate analysis of the Dodecaborane Ion. *Spectroscopy Letters*, *17*(9), 569–577.

Dominique, M., & Spielvogel, B. (1993). Contrast Agents and Compositions for Radiological Imaging, and Radiological Imaging Method Utilizing Same. US.

Douvris, C., & Michl, J. (2006). Update 1of: Chemistry of the Carba-closo-dodecaborate(-) anion, $CB_{11}H_{12}^-$. *Chemical Reviews*, *106*(12), PR179-PR233.

Dunks, G. B., & Ordonez, K. P. (1978). A One-Step Synthesis of $B_{11}H_{14}$- Ion from $NaBH_4$. *Inorganic Chemistry*, *17*(6), 1514–1516.

Dunks, G. B., Palmer-Ordonez, K., & Hedaya, E. (1983). Decaborane(14). *Inorganic Syntheses*, *22*, 202–207.

ETIMADEN 2016 Annual Report. (2016). Ankara. Retrieved from www.etimaden.gov.tr

Fein, M. M., Bobinski, J., Mayes, N., Schwartz, N., & Cohen, M. S. (1963). Carboranes. I. The Preparation and Chemistry of 1-Isopropenylcarborane and its Derivatives (a New Family of Stable Clovoboranes). *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1111–1115.

Fein, M. M., Grafstein, D., Paustian, J. E., Bobinski, J., Lichstein, B. M., Mayes, N., Cohen, M. S. (1963). Carboranes. II. The Preparation of 1- and 1,2-Substituted Carboranes. *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1115–1119.

Fibbioli, M., Berger, M., Schmidtchen, F. P., & Pretsch, E. (2000). Polymeric membrane electrodes for monohydrogen phosphate and sulfate. *Analytical Chemistry*, *72*(1), 156–160.

Finze, M. (2007). Carbon Extrusion / Cluster Contraction : Synthesis of the Fluorinated Cyano-closo-Undecaborate K_2 [3-NC-closo-B_{11} F_{10}]. *Angew. Chem. Int. Ed. 2007*, *46*, 8880–8882.

Franken, A., Bullen, N. J., Jelinek, T., Thornton-Pett, M., Teat, S. J., Clegg, W., Hardie, M. J. (2004). Structural chemistry of halogenated monocarbaboranes: the extended structures of Cs[1-$HCB_9H_4Br_5$], Cs[1-$HCB_{11}H_5Cl_6$] and Cs[1-$HCB_{11}H_5Br_6$]. *Ne w J . C Hem*, *28*, 1499–1505.

Franken, A., King, B. T., Rudolph, J., Rao, P., Noll, B. C., & Michl, J. (2001). Preperation of [closo -$CB_{11}H_{12}$] $^-$ By Dichloro Carbene Insertion into [nido-$B_{11}H_{14}$]–. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, *66*, 1238–1249.

Geis, V., Guttsche, K., Knapp, C., Scherer, H., & Uzun, R. (2009). Supplementary Data of Synthesis and characterization of synthetically useful salts of the weakly-coordinating dianion $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$. *Dalton Transactions*, (15), 2687–2694.

Grafstein, D., Bobinski, J., Dvorak, J., Paustian, J. E., Smith, H. F., Karlan, S., Fein, M. M. (1963). Carboranes. IV. Chemistry of Bis-(1-carboranylalkyl) Ethers. *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1125–1128.

Grafstein, D., Bobinski, J., Dvorak, J., Smith, H., Schwartz, N., Cohen, M. S., & Fein, M. M. (1963). Carboranes. III. Reactions of the Carboranes. *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1120–1125.

Grafstein, D., & Dvorak, J. (1963). Neocarboranes, a New Family of Stable Organoboranes Isomeric with the Carboranes. *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1128–1133.

Grainger, R. G., Hon, F. R. A. C. R., & Hon, F. A. C. R. (1982). Intravascular contrast media—the past, the present and the future. *The British Journal of Radiology*, *55*(649), 1–18.

Grimes, R. N. (2016a). Introduction and History. In K. Birtcher (Ed.), *Carboranes* (3rd ed., pp. 1–5). United Kingdom: Fedor, John.

Grimes, R. N. (2016b). Structure and Bonding. In K. Birtcher (Ed.), *Carboranes* (3rd ed., pp. 7–18). United Kingdom: Fedor, John.

Gruner, B., Bonnetot, B., & Mongeot, H. (1997). Synthesis of N- and B-Substituted Derivatives of closo-amino-undecahydro-dodecaborate(1-) Anion. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, *62*, 1185–1204.

Hawthorne, M. F. (1993). The Role of Chemistry in the Development of Boron Neutron Capture Therapy of Cancer. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, *32*, 950–984.

Hertler, W. R., & Raasch, M. S. (1964). Chemistry of Boranes. XIV. Amination of $B_{10}H_{10}^{-2}$ and $B_{12}H_{12}^{-2}$ with Hydroxylamine-O-sulfonic Acid. *Inorganic Chemistry*, *86*(11), 3661–3668.

Heying, T. L., Ager, J. W., Clark, S. L., Alexander, R. P., Papetti, S., Reid, J. A., & Trotz, S. I.

(1963). A New Series of Organoboranes. III. Some Reactions of 1,2-Dicarbaclovododecaborane(12) and its Derivatives. *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1097–1105.

Heying, T. L., Ager, J. W., Clark, S. L., Mangold, D. J., Goldstein, H. L., Hillman, M., Szymanski, J. W. (1963). A New Series of Organoboranes. I. Carboranes from the Reaction of Decaborane with Acetylenic Compounds. *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1089–1092.

Hill, W. H., Merrill, J. M., Russell, H. L., Hill, D. L., & Heacock, J. F. (1959). Colorimetric Determination of Boron Hydrides by Means of Phosphomolybdic Acid. *American Industrial Hygiene Association Journal*, *20*(1), 5–12.

Hoffmann, R., & Lipscomb, W. N. (1962). Theory of Polyhedral Molecules. III. Population Analyses and Reactivities for the Carboranes. *The Journal of Chemical Physics*, *36*(12), 3489.

Jelinek, T., Plesek, J., Mares, F., Hermanek, S., & Stibr, B. (1987). Some Electrophilic Substitution Reaction of closo-[1-$CB_{11}H_{12}$J- and One-Boron Insertion into nido- 7-L-7-$CB_{10}H_{12}$ (L = H- or Me3N) Compounds. Isolation of all Three B-Substituted closo-Me_3N-1-$CB_{11}H_{11}$ Derivatives. *Polyhedron*, *6*(11), 1981–1986.

Johnson, J. W. (1980). Lithium Closoboranes as Electrolytes in Solid Cathode Lithium Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, *127*(7), 1653.

Johnson, J. W. (1981). Lithium Closoboranes II. Stable Nonaqueous Electrolytes for Elevated Temperature Lithium Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, *128*(4), 932.

Johnson, J. W. (1982). Lithium Closoborane Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, *129*(10), 2213–2219.

Kaszynski, P., & Douglass, A. G. (1999). Organic derivatives of closo-boranes: A new class of liquid crystal materials. *Journal of Organometallic Chemistry*, *581*(1–2), 28–38.

KATCHEM spol, s. r. o. (2017). Retrieved May 29, 2018, from http://www.katchem.cz/en/

King, B. T. (2000). *Methylated and Trifiuoromethylated CB_{11} Clusters*. *Bell & Howell Information and Learning Company*. University of Colorado.

Knoth, W. H. (1967). 1-B_9H_9CH- and $B_{11}H_{11}CH$-. *Journal of the American Chemical Society*, *89*(5), 1274–1275.

Lide, D. R. (Ed.). (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL: CRC Press. Retrieved from http://www.hbcpnetbase.com

Lipscomb, W. N. (1963). *Electron Deficient Compounds Boron Hydrides.* New York: Benjamin.

Muetterties, E. L. (1963). Chemistry of Boranes. VI. Preparation and Structure of $B_{l0}H_{14}$-2. *Inorg. Chem.*, *2*(3), 647–648.

Nedunchezhian, K., Aswath, N., Thıruppathy, M., & Thirugnanamurthy, S. (2016). Boron Neutron Capture Therapy - A Literature Review. *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, *10*(12), 1–4.

Olah, G. A., Wade, K., & Williams, E. (1991). *In Electron Deficient Boron and Carborane Clusters*. (G. A. Olah, Ed.). Wiley: New York.

Papetti, S., & Heying, T. L. (1963). A New Series of Organoboranes. IV. The Participation of the 1,2-Dicarbaclovododecaborane(12) Nucleus in Some Novel Heteratomic Ring

Systems. *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1105–1107.

Pérez, S., Sanz Miguel, P. J., & Macías, R. (2018). Decaborane anion tautomerism: Ion pairing and proton transfer control. *Dalton Transactions*, *47*(16), 5850–5859.

Pitochelli, A. R., & Hawthorne, M. F. (1960). The Isolation of the Icosahedral $B_{12}H_{12}^{-2}$ Ion. *Journal of American Chemical Society*, *82*, 3228.

Plesek, J., Jelinek, T., Drdakova, E., & Hermanek, S. (1983). A Convenient Preparation of 1-CB11H12- and Its C-Amino Derivatives. *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, *49*, 1559–1562.

Quintana, W., & Sneddon, L. G. (1990). Synthesis and Structural Characterization of New Boron-Substituted Monocarbon Carborane Adducts: Nido-8-L-7-$CB_{10}H_{12}$ (L = SMe_2, PPh_3). *Inorganic Chemistry*, *29*(17), 3242–3245.

Rempala, P., & Michl, J. (2003). A proposed mechanism of [closo-$CB_{11}H_{12}$]– Formation by Dichlorocarbene Insertion into [nido-$B_{11}H_{14}$]–. A Computational Study by Density Functional Theory. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, *68*, 644–662.

Schroedbr, H., & Vickers, G. D. (1963). The Structure of Neocarborane. *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1317–1319.

Schroeder, H., Heying, T. L., & Reiner, J. R. (1963). A New Series of Organoboranes. II. The Chlorination of 1,2-Dicarbaclovododecaborane(12). *Inorganic Chemistry*, *2*(6), 1092–1096.

Schroeder, M. a. (1998). Possible Chemical Mechanisms for Boron Hydride Acceleration of Nitramine Decomposition: Literature Review. *Journal of Propulsion and Power*, *14*(6), 981–990.

Sivaev, I. B. (2017). Nitrogen heterocyclic salts of polyhedral borane anions: From ionic liquids to energetic materials. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, *53*(6–7), 638–658.

Stock, A., & Kuss, E. (1923). Borwasserstoffe und Die eihfachsten Borhydride. *Ber*, *56*, 789–808.

Tolmachev, B. V., Bruskin, A., Sivaev, I., Lundqvist, H., & Sjöberg, S. (2002). Radiobromination of closo -dodecaborate anion . Aspects of labelling chemistry in aqueous solution using Chloramine-T. *Radiochim. Acta*, *90*, 229–235.

Wilbur, W. D. S. (1995). Iodinated Borane Cage Molecules as X-Ray Contrast Media WO9505202. US.

Zhang, J., Chan, H., & Xie, Z. (2008). Reaction of 13-Vertex Carboranes with Nucleophiles : Unprecedented Cage-Carbon Extrusion and Formation of Monocarba- closo - dodecaborate Anions. *Angew. Chem. Int. Ed*, *47*, 9447–9449.

Zhang, J., Zheng, F., Chan, H., & Xie, Z. (2009). Reaction of a 14-Vertex Carborane with Nucleophiles : Formation of nido -C2B2 ,nido-C_2B_{11}, and closo-CB_{11} Carborane Anions. *Inorg. Chem.*, *48*, 9786–9791.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BORIC ACID BASED POLYURETHANES

Soner ÖZTÜRK[1], Sedat SÜRDEM[1]

National Boron Research Institute, 06520 Ankara, TURKEY

(sonerozturk@boren.gov.tr) (sedat@boren.gov.tr)

ABSTRACT

Nowadays, polyurethane, automotive, insulation, furniture, footwear, transportation, refrigeration, textile, food, electronics, paint industry, industrial parts production, health (bio-compatible) with the fields directly or indirectly used in many important sectors is a type of polymer. One of the superior properties of this type of polymer is the hygienic, useful and technological products that can provide thermal insulation coefficient, the sound insulation up to 50 decibels, absorb moisture and water, act as a liquid, take the form of the material it contains, do not produce bacteria, do not make decay and smell. The main objective in the development of boron-containing polymers is that the boron element has the ability to delegate electrons due to the presence of the empty orbital, and in addition to this, the ability of the boron element to capture the neutrons and the ability to form protective coatings can be said to be a driving force to produce polymers. The presence of boron in the polymer skeleton was observed to decrease the flammability and increase the viscosity of the polymer. Within the scope of this study, one of the building blocks of polyurethanes was synthesized by condensation polymerization with toluenediisocyanate by synthesizing a derivative with boron skeleton and synthesized by boron based polyurethane. The product is characterized by NMR.

INTRODUCTION

Nowadays, polyurethane (PU), a kind of polymer, is used extensively in many important sectors directly or indirectly with the fields of automotive, insulation, furniture, footwear, transportation, cooling, textile, food, electronics, paint industry, industrial parts production, health (bio-compatible) areas. Polyurethanes are polymers obtained by polymerization of polyols with diisocyanates. There are thousands of types of polyurethanes and these derivatives serve different purposes. The development of these common value polyurethane derivatives is still being studied and different polyurethane derivatives are produced in many areas (Akindoyo et al., 2016). First PU was discovered by German Scientist Professor Dr. Otto Bayer and his co-workers via the reaction between diisocyanate and polyester diols in 1937 (Bayer, 1947). Various examples and the most important types of PUs are illustrated in Figure 1.

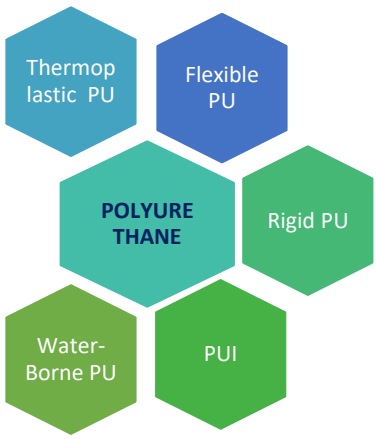
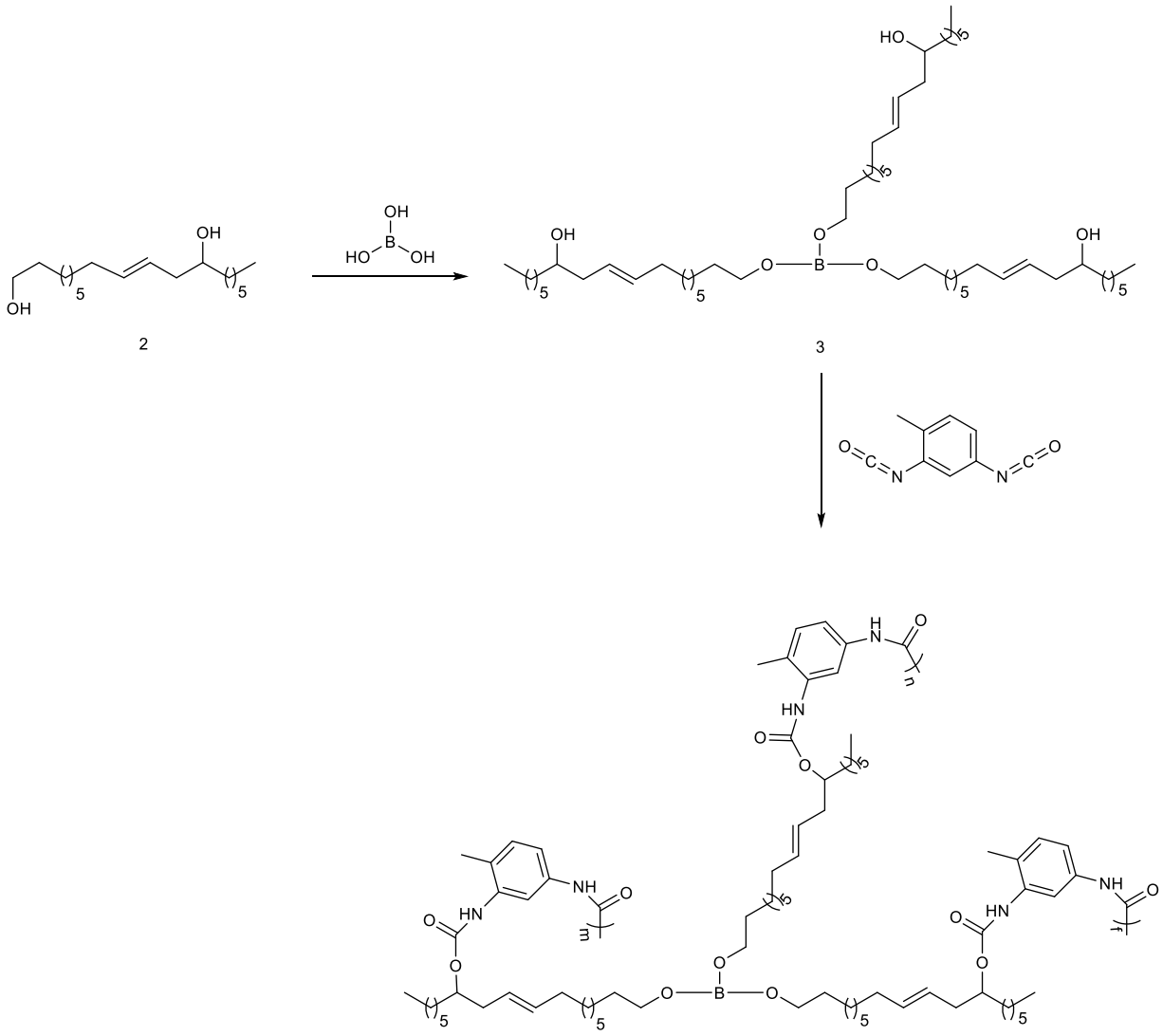


Figure 1. Important types of PUs and common examples of their applications.

PUs were developed first as an alternative rubber and it can be easily replaced by other materials having hard production conditions that can be used in many applications due to its suitability and versatility. In the mid of 1950s, PU was used as coating materials which had high chemical resistance for masonry, wood and metal. Besides these usage areas, it was began to find a space in many applications such as rigid foams, adhesives and so on (Delebecq, Pascault, Boutevin, & Ganachaud, 2013). Thanks to its low price and ease of production, PUs were rapidly developed and easily commercially available as spunbonded foams at the end of the 1950s (Nozaki et al., 2017). PU can be shown as one of the most used and studied polymer types in the world with many different types of usage. For example, combining the elasticity and stiffness of metals with the elasticity of rubber has been a dream of many engineering and fundamental scientists (Rafiee & Keshavarz, 2015)(Boren et al., 2008)(Prisacariu & Prisacariu, 2011). PUs can be synthesized in a number of grades depending on specific properties in a wide variety of areas, depending on specific applications, and can be synthesized by various types of applications: hard, flexible, thermoplastic, in water, coatings, adhesives, sealants and elastomers. Among the major applications, PU foam is one of the most prominent PU-based products, and is used globally in significant amounts. About 50% of all polyurethane foam production is consumed by the market demand for rigid PU foam (Akindoyo et al., 2016). PU foams can be converted specific products with so little changes in types and amounts of surfactants, catalysts, isocyanate, polyol and so on used in their fabrication. PUs have been prepared from different diisocyanates, polyols and chain extenders and their properties investigated (Soto, Sebastián, & Marquet, 2014)(Charlon et al., 2014). Initially, most of the polyols used to prepare PUs were obtained from petroleum sources, but the high energy demands of the production process as well as environmental concerns have been increased the necessity for more suitable and environmentally friendly substitutes (Gurunathan, Mohanty, & Nayak, 2015). This has recently drawn enormous commercial and academic attention to renewable resources, such as vegetable oils (Ionescu et al., 2016). Vegetable oils are formed by triglyceride molecules and different alkyl chains and this oils are transformed to polyols with different organic and inorganic reactions such as epoxidation and ring-opening polymerization (Guo, Cho, & Petrović, 2000), ozonolysis (Petrović, Zhang, & Javni, 2005), transesterification (Schuchardt, Sercheli, & Matheus, 1998) and hydroformylation (Guo, Demydov, Zhang, & Petrovic, 2002). Scientists made many important studies for development of mechanical and chemical properties of polyurethanes. Furthermore, PUs provide thermal delay effect that attract more attention of researchers. In this study, we have designed and synthesized boron containing polyol. Polyurethane was synthesized from this polyol in order to provide thermal delay effect. NMR was used for characterization.

METHODS



SCHEME 1. Synthesis of Polyol.

Synthesis of (E)-octadec-9-ene-1,12-diol:

In an argon purged 250 mL of two necked round bottom flask, castor oil (30.0 g, 0,48 mmol) and ethanol (15,54 g, 0,48 mmol) were mixtured at 0 °C temperature and then Na was added, it was stirred about one hour. The reaction temperature was raised at 40 °C and stirred overnight. The reaction was monitored via TLC before it was quenched. Then, it was cooled down to room temperature and solvent was evaporated under reduced pressure. Residue was dissolved in dichloromethane and washed with water three times. Purification was performed using column chromatography (hexane:DCM 12:1). Colourless liquid product was obtained. This reaction was inspired by the Bouveault-Blanc Reduction. 1H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 5.51 (t, J = 3.2 Hz, 1H), 3.62 (t, 2H), 3.43 – 3.37 (m, 1H), 2.29 – 2.22 (m, 1H), 2.02 (s, 1H), 2.01 – 1.95 (m, 2H), 1.57 – 1.45 (m, J = 26.0, 3.3 Hz, 4H), 1.40 – 1.29 (m, 2H), 1.16 (s, 1H), 1.02 – 0.96 (m, 3H), 0.75 (s, 1H).

Synthesis of Boron Containing Polyol

In an 250 mL of round bottom flask, (E)-octadec-9-ene-1,12-diol (30.0 g, 0,48 mmol) was dissolved in THF. After boric acid were added into reaction mixture, it was stirred until all boric acid was dissolved at 50 °C overnight. Then, THF was removed by rota-vap. Product was used in the next reaction without further purification. ^{1}H NMR (400 MHz, Chloroform) δ 5.43

(t, J = 3.3 Hz, 2H), 4.77 (s, 3H), 3.84 (t, 6H), 3.53 (m, 3H), 2.21 (m, 6H), 1.96 (m, 6H), 1.57 - 1.45 (m, J = 26.0, 3.5 Hz, 18H), 0.75 (t, 6H).

Synthesis of Polyurethane

Boron containing polyol, water and triethylamine were mixed in a beaker. When the release of carbamic acid was completed, TDI were added to the reaction mixture and they were stirred. Foam formation was observed.

RESULTS AND DISCUSSION

The highlight of this project is using boric acid as a boron resource in the polymer backbone. In the literature, it was known that adding boron to the polymer backbone provides nonflammable and antibacterial properties (Zafar, Kashif, Sharmin, & Ahmad, 2010) (Chmiel, Oliwa, & Lubczak, 2018). Although boron content of these polymers is low, their results are very promising in this manner. Therefore, high boron containing polymer was designed and synthesized to gain superior performance in terms of nonflammability and antibacterial properties. The characterization of compounds was performed via Nuclear Magnatic Resonance Spectroscopy (NMR) (400 MHz) with respect to universal calibration compound trimethyl silane (TMS). Castor oil was used while obtaining boron containing polyol. Castor oil is natural oil composed of 18 carbons, one double bond and one hydroxyl functional groups on the one chain of oil. To bond castor oil to the boric acid based component, ester group was converted to alcohol group by using Bouveault Blane reaction. Here, sodium was used to achieve electrophilic attack to carbonyl group of ester. Hydrogen source of the generated radical was ethanol. After succesfull synthesis of compound 2 (see in scheme 1), NMR peaks between 1.25-3.6 ppm belongs to aliphatic protons and alken protons show at 5.4 ppm while –OH hydrogens give response at around 4.7-4.8 ppm. Polyol (see in scheme 1) was synthesized by the reaction between (E)-octadec-9-ene-1,12-diol and boric acid. NMR peaks between 0.7-3.8 ppm belongs to aliphatic protons and alken protons show at 5.4 ppm while –OH hydrogen gives response at around 4.77 ppm.

For polyurethane synthesis, TDI was used as isocyanate component and triethylamine was chosen as a catalyst. Polyurethane was obtained as a rigid polymer because chain length in the polyol was probably not long enough as soft segment.

CONCLUSIONS

Boron containing polyol was successfully synthesized starting with boric acid. Chemical structure of it was proved with NMR analysis. It was expected that high boron containing of polyol makes it promising component as nonflammable and antibacterial material. Polymers which are obtained from this polyol would be an assertive candidate for innovative technology products.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project was supported by National Boron Research Institute and the authors express their thanks to Prof. Dr. Ali ÇIRPAN.

REFERENCES

Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Advances*, *6*(115), 114453–114482. https://doi.org/10.1039/c6ra14525f

Bayer, O. (1947). Das Di-lsocganat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie*, (9), 257–288.

Boren, B. C., Narayan, S., Rasmussen, L. K., Zhang, L., Zhao, H., Lin, Z., … Fokin, V. V.

(2008). Ruthenium-catalyzed azide− alkyne cycloaddition: scope and mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(28), 8923–8930. https://doi.org/10.1021/ja0749993

Charlon, M., Heinrich, B., Matter, Y., Couzigné, E., Donnio, B., & Avérous, L. (2014). Synthesis, structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes, obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids, and different renewable diols. *European Polymer Journal*, *61*, 197–205. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.10.012

Chmiel, E., Oliwa, R., & Lubczak, J. (2018). Boron-Containing Non-Flammable Polyurethane Foams. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, *58*(4), 1–11. https://doi.org/10.1080/03602559.2018.1471717

Delebecq, E., Pascault, J., Boutevin, B., & Ganachaud, F. (2013). On the Versatility of Urethane / Urea Bonds : Reversibility , Blocked. *Chemical Reviews*, *113*, 80–118. https://doi.org/10.1021/cr300195n

Guo, A., Cho, Y., & Petrović, Z. S. (2000). Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, *38*(21), 3900–3910. https://doi.org/10.1002/1099-0518(20001101)38:21<3900::AID-POLA70>3.0.CO;2-E

Guo, A., Demydov, D., Zhang, W., & Petrovic, Z. S. (2002). Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil. *Journal of Polymers and the Environment*, *10*(1–2), 49–52. https://doi.org/10.1023/A:1021022123733

Gurunathan, T., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2015). Effect of reactive organoclay on physicochemical properties of vegetable oil-based waterborne polyurethane nanocomposites. *RSC Advances*, *5*(15), 11524–11533. https://doi.org/10.1039/c4ra14601h

Ionescu, M., Radojčić, D., Wan, X., Shrestha, M. L., Petrović, Z. S., & Upshaw, T. A. (2016). Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. *European Polymer Journal*, *84*, 736–749. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.06.006

Nozaki, S., Masuda, S., Kamitani, K., Kojio, K., Takahara, A., Kuwamura, G., … Yamasaki, S. (2017). Superior Properties of Polyurethane Elastomers Synthesized with Aliphatic Diisocyanate Bearing a Symmetric Structure. *Macromolecules*, *50*(3), 1008–1015. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02044

Petrović, Z. S., Zhang, W., & Javni, I. (2005). Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis. *Biomacromolecules*, *6*(2), 713–719. https://doi.org/10.1021/bm049451s

Prisacariu, C., & Prisacariu, C. (2011). Thermal behaviour of polyurethane elastomers. In *Polyurethane Elastomers*. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0514-6_3

Rafiee, Z., & Keshavarz, V. (2015). Synthesis and characterization of polyurethane/microcrystalline cellulose bionanocomposites. *Progress in Organic Coatings*, *86*, 190–193. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.013

Schuchardt, U., Sercheli, R., & Matheus, R. (1998). Transesterification of vegetable oils : a review general aspects of transesterification. *J. Braz. Chem. Soc.*, *9*(1), 199–210. https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000300002

Soto, M., Sebastián, R. M., & Marquet, J. (2014). Photochemical activation of extremely weak nucleophiles: Highly fluorinated urethanes and polyurethanes from polyfluoro

alcohols. *Journal of Organic Chemistry*, *79*(11), 5019–5027. https://doi.org/10.1021/jo5005789

Zafar, F., Kashif, M., Sharmin, E., & Ahmad, S. (2010). Studies on boron containing poly(urethane fattyamide). *Macromolecular Symposia*, *290*(1), 79–84. https://doi.org/10.1002/masy.201050409

Borlu Cam, Fiber ve Kompozit Malzemeler

Boron in Glass, Fiber and Composite Materials

3D Printing of Continuous Fiber Composites

- Prospect for Boron Composites-

Masahito Ueda[1], Ryosuke Matsuzaki[2], Akira Todoroki[3]

[1]Nihon University (ueda.masahito@nihon-u.ac.jp)

[2]Tokyo Univesrity of Science (rmatsuza@rs.tus.ac.jp)

[3]Tokyo Insitute of Technology (todoroki.a.aa@m.titech.ac.jp)

ABSTRACT

Three-dimensional (3D) printing technique of a polymer based continuous fiber composite was developled based on fused deposition modeling with in-situ impregnation method. Rectangular coupon of a unidirectional continous carbon fiber reinofrced thermoplastic was printed by the technique, and the tensile tests were performed to show the improvement of mechanical property by continuous fiber reinforcement. Then, an example of 3D printing of a complicated-shaped part was explained. Finally, the aplicability of the 3D printing technique to fabricate polymer based boron fiber composite is discussed.

INTRODUCTION

3D printing technique is increasingly used in the manufacturing of polymer matrix composites. Fused-deposition modelling is the 3D printer of choice when the reinforcement is a continuous fiber [1–15]. In the fused-deposition modelling, continuous fibers and thermoplastic resin are ejected from the nozzle, and the print path is equivalent to the local reinforcement direction in the printed material. Therefore, 3D data-based 3D printing, i.e., direct digital manufacturing (DDM), makes a continuous fiber reinforced composite that is more optimized in tow-level orientation [16]. Net-shape manufacturing is also an advantage of 3D printing, which reduces material waste in the processing. 3D printing promotes multi-product manufacturing by suppling a variety of 3D data to a single 3D printer because of the out-of-mold manufacturing.

Two methods have been used in the fused-deposition modelling based 3D printing of a continuous fiber reinforced composite: pre-impregnation method [1–7] and in-situ impregnation method [8–15]. A resin-impregnated continous fiber filament is supplied to a 3D printer in the pre-impregnation method, whereas carbon-fiber tow and resin are separately supplied to a 3D printer in the in-site impregnation method. Although the impregnation process needs to be controlled during the 3D-printing process in the in-site impregnation method, fiber and resin can be selected arbitrarily and the fiber tow size can be selected.

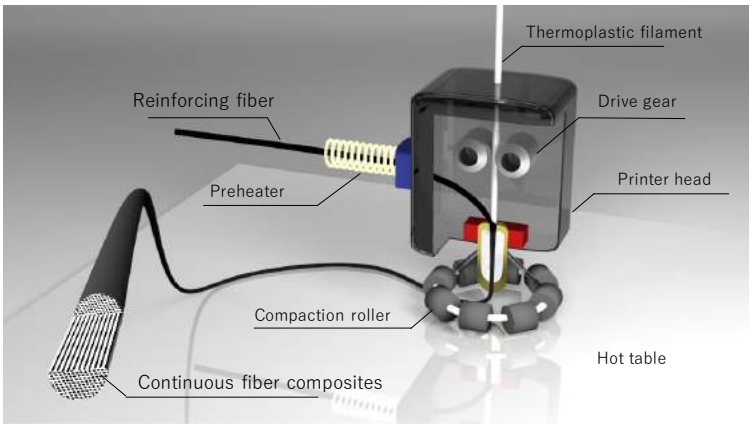
In this study, the in-situ impregnation method was adopted to print continuous fiber composites. The impregnation process was equipped with the printer head, i.e., an in-nozzle impregnation head to select a small and simple mechanism for the purpose of research. Tensile specimen was 3D printed using a unidirectional continous carbon fiber reinofrced thermoplastic, and the tensile tests were performed to investigate the mechanical performance. Finally, the aplicability of the 3D printing technique to fabricate boron fiber composite is discussed.

METHODS

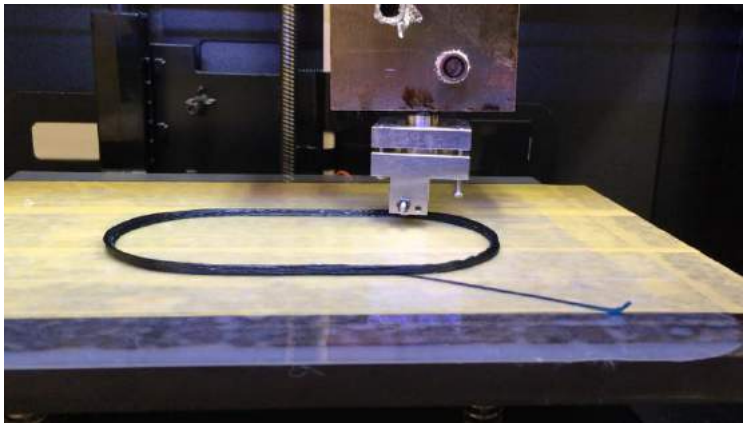
A commercially available 3D printer (Replicator 2, Makerbot) was used in this study. The originally developed in-nozzle impregnation head was equipped with the 3D printer to print a continuous fiber composite [15]. Figure 1(a) shows a schematic image of the 3D printer head with in-nozzle impregnation system and Figure 1(b) shows a photo of the 3D printing process.

A thermoplastic resin filament and a continuous reinforcing fiber tow are separately supplied to the 3D printer head. The thermoplastic resin filament is supplied using a stepping motor while the reinforcing fiber tow is drawn by the compaction roller equipped with the nozzle. The thermoplastic resin filament is melted inside the printer head and impregnated into the continuous reinforcing fiber tow. The impregnation process is important in the printer to obtain fully impregnated carbon fiber reinforced composite. The impregnation length is 65 mm in this study, which was determined to obtain the appropriate impregnation condition. The nozzle has a tapered hole inside and the outlet diameter is 0.4 mm. The nozzle rotates passively by the bearing mechanism following the movement of the printer head.

The filament was ejected from the nozzle and laminated onto the heated table by pressing with a compaction roller during the layer-by-layer fabrication. The compaction roller reduces voids in a printed filament and makes a smooth surface, thereby preventing peeling from the hot table.



(a) Schematic image of in-nozzle impregnation based 3D printign system



(b) Printing process

Fig. 1: 3D printing of a unidirectional fiber composite

In this study, polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber (T300B, Toray Industries) tow was used as supplied. Surface modification of the carbon fiber was not applied. Polylactic acid (PLA) was used as a matrix resin. The PLA filament is a general-purpose product for fused deposition modeling and has a diameter of 1.75 mm. The carbon fiber tow was in the form of fiber bundles and the number of carbon fibers in the bundle was 1000. The mechanical properties of the carbon fiber is shown in Table 1.

Tensile tests were conducted to evaluate the mechanical properties of a 3D-printed bulk. The tensile test specimens were printed as the fibers were aligned to the loading direction. Specimen configuration was rectangular shape as shown in Figure 2. End tabs made of a glass fiber reinforced plastic were adhered onto both end surfaces of the tensile specimen for tensile loading by wedge chuck. Tensile tests were conducted using a universal testing machine (AG-IS 150 kN, Shimadzu Corporation). The strain was measured by a strain gauge attached onto the center of the specimen.

RESULTS AND DISCUSSION

A typical example of tensile stress and tensile strain relations of the 3D-printed coupon specimen is shown in Figure 3. The same specimen was also printed using thermoplastic resin without reinforcing fibers, and the result is also shown in Fıgure 3. The tensile moduls and strength of the 3D-printed composites were ≈ 60 GPa and ≈ 600 MPa, respectively. The higher mechanical propety is obtained by continuous fiber reinforcement.

Example of 3D Printing – Sandwich Structure -

Complicated-shaped parts can be 3D-printable using continous fiber composite by means of 3D

Table 1. Mechanical properties of carbon fiber and boron fiber

	Carbon fiber (T300B)	Boron fiber
Tensile modulus (GPa)	230	≈ 410
Tensile strength (MPa)	3530	≈ 3600
Compressive strength (MPa)	3710 [20]	≈ 6000
Tensile failure strain (%)	1.5	≈ 0.8
Fiber diameter (μm)	7	≈ 100
Minimum curvature radius (mm)*	0.23	6.25

* Cacluated using tensile failure strain

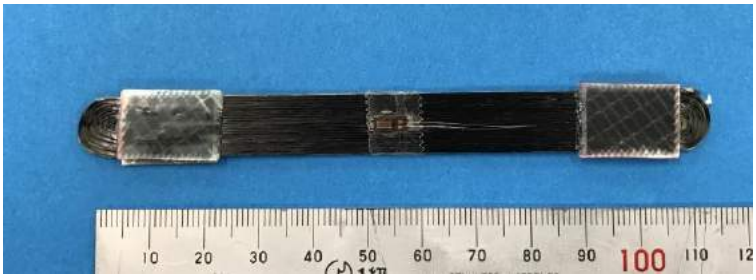


Fig. 2: 3D printed tensile specimen

(End-tabs and strain gauge are adhered after 3D printing)

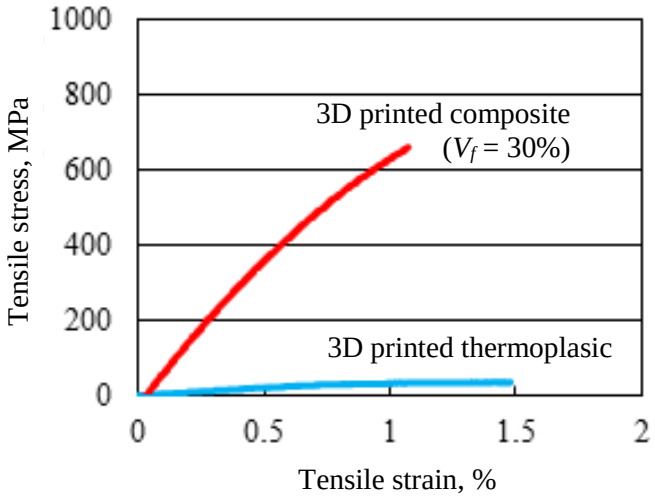


Fig. 3: Typical example of tensile stress-tensile strain curves of 3D printed tensile specimens

printer. One example is sandwich structures for structural applications [18]. Sandwich structure consisting of two skins separated with a core can be fabricated in a single process using a 3D printer. In the Ref [18], different core shape was designed, i.e. honeycomb, rhombus, rectangle, and circle core. The sandwich structures were 3D printed without any supporting material by utilizing fiber tension.

Prospect for Polymer Based Boron Fiber Composites

There is no report on 3D printing of polymer based boron fiber composites. Boron fiber can be suppled instead of the carbon fiber in in-site impregnation method, and therefore, the 3D printing of boron fiber composite is possible. Pre-impregnation method can also be applicable for 3D printing of boron fiber composite by preparing boron fiber reinforced thermoplastic resin filament.

Mecahnical and physical properties of boron fiber is shown in Table 1. The diameter of boron fiber is larger than that of carbon fiber, and the tensile failure strain is relatively low, which restrict the minimum curvature radius in the 3D printing process. The minimum curvature radius in the 3D printing process is ruled by the minimum curvature radius of a single fiber since thermoplastic resin was fully melted and the fibers bend freely inside the filament during 3D printing [19]. The minimum curvature radius for continous boron fiber composites is supposed to be about 6.25 mm.

The advantage of boron fiber in the mechanical property is the compressive strength. Compressive strength of boron fiber is quite higher than the tensile strength, and therfore, it is advantageous for structural part which carry compressive loading. Compressive strenght of boron fiber is higher than that of carbon fiber. Hybridization of carbon fiber and boron fiber in 3D printing is a potential application. For in-situ impregnation technique, a commingled yarn of carbon fibers and boron fibers can be used. For pre-impregnated technique, a carbon and boron fiber reinforced thermoplastic resin filament can be prepared for 3D printing. The fibers can also be 3D print separately for the sake of local reinforcement by using dual head printer.

CONCLUSIONS

A 3D-printed unidirectional continuous fiber composite was fabricated by means of fused-deposition modelling with an in-nozzle impregnation technique. A thermoplastic resin and

continuous carbon fiber tow were separately supplied to the 3D printer, and the fiber tow was impregnated with resin within the heated nozzle. A compaction roller was equipped with the printer head to consolidate the printed material. Tensile tests were performed to investigate the mechanical properties of the 3D-printed bulk. It was shown that the quite higher mechanical propety could be obtained by continuous fiber reinforcement in fused deposition modeling.

3D printing of boron composite is an promised technology althought there are no report about the technique. Boron fiber has potential to improve mechanical propety of the 3D printed continuous cabon fiber composite. Hybrid printing of carbon fiber and boron fiber will be an interesting technique in the future.

REFERENCES

[1] Klift F., Koga Y., Todoroki A., Ueda M., Hirano Y., Matsuzaki R., 3D printing of continuous carbon fibre reinforced thermoplastic (CFRTP) tensile test specimens. Open J Compos Mater. 6 18–27, 2016.

[2] Melenka G.W., Benjamin K.O.C., Schofield J.S., Dawson M.R., Carey J.P., Evaluation and prediction of the tensile properties of continuous fiber-reinforced 3D printed structures. Compos Struct. 153 866–875, 2016.

[3] Dickson A.N., Barry J.N., McDonnell K.A., Dowling D.P., Fabrication of continuous carbon, glass and Kevlar fibre reinforced polymer composites using additive manufacturing. Addit manuf. 16 146–152, 2017.

[4] Goh G.D., Dikshit V., Nagalingam A.P., Goh G.L., Agarwala S., Sing S.L., Wei J., Yeong W.Y., Characterization of mechanical properties and fracture mode of additively manufactured carbon fiber and glass fiber reinforced thermoplastics. Mater Des. 137 79–89, 2018.

[5] Justo J., Távara L., García-Guzmán L., París F., Characterization of 3D printed long fibre reinforced composites. Compos Struct. 185 537–548, 2018.

[6] MarkForged, http://markforged.com, accessed, June 2018.

[7] Matsuzaki R., Sugiyama K., Ueda M., Hirano Y., Todoroki A., Nakamura T., Effects of curvature and fiber bundle size on the shape precision in curved part molding by a continuous carbon fiber CFRTP 3D printer. Addit manuf. 24 93-102, 2018.

[8] Matsuzaki R., Ueda M., Namiki M., Jeong T.K., Asahara H., Horiguchi K., Nakamura T., Todoroki A, Hirano Y., Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation. Sci Rep. 6 23058, 2016.

[9] Li N., Li Y., Liu S., Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylacticacid composites by 3D printing. J Mater Proc Technol. 238 218–225, 2016.

[10] Tian X., Liu T., Yang C., Wang Q., Li D., Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites. Compos Part A, 88 198–205, 2016.

[11] Bettini P., Alitta G., Sala G., Landro L.D., Fused deposition technique for continuous fiber reinforced thermoplastic. J Mater Eng Perform. 26 843–848, 2017.

[12] Nakagawa Y., Mori K., Maeno T., 3D printing of carbon fibre-reinforced plastic parts. Int J Adv Manuf Technol. 88 2811–2817, 2017.

[13] Liu S., Li Y., Li N., A novel free-hanging 3D printing method for continuous carbon fiber reinforced thermoplastic lattice truss core structures. Mater Des. 137 235–244, 2018.

[14] Hou Z., Tian X., Zhang J., Li D., 3D printed continuous fibre reinforced composite corrugated structure. Compos Struct. 184 1005–1010, 2018.

[15] Omuro R., Ueda M., Matsuzaki R., Hirano Y., Todoroki A., Mechanical testing of a 3D-printed continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composite by in-nozzle impregnation fused-deposition modelling. SAMPE J, 54 12–20, 2018.

[16] Yamanaka Y., Todoroki A., Ueda M., Hirano Y., Matsuzaki R., Fiber line optimization in single ply for 3D printed composites. Open J Compos Mater, 6 121–131, 2016.

[17] Toray Carbon Fibers America, TORAYCA T300, Toray Technical date sheet, No. CFA-001.

[18] Sugiyama K., Matsuzaki R., Todoroki A., Ueda M., Hirano Y., 3D printing of composite sandwich structures using continuous carbon fiber and fiber tension. Compos Part A, 113 114–121, 2018.

[19] Ishii K., Todoroki A., Mizutani Y., Suzuki Y., Koga Y., Matsuzaki R., Ueda M., Hirano Y., Bending fracture rule for 3D-printed curved continuous-fiber composite. Adv Compos Mater, to be published.

[20] Ueda M., Akiyama M., Compression test of a single carbon fiber in a scanning electron microscope and its evaluation via finite element analysis. Adv. Compos. Mater. 28 57–71, 2019.

Comprehensive comparative assessment of technological, physical, chemical and environmental properties of glass for the production of E-glass fiber with boron and without boron

Yu. G. Paulıukevıch, L. F. Papko, E. E. Trusova, I. Yu. Kozlovskaya

Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, Minsk, Belarus
(e-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru)

ABSTRACT

The research results of the boron-containing and boron free glasses of the E type for production of continuous glass fiber are presented. It was established that boron-containing glass has technological advantages due to more intensive glass melting processes, and its production process according to environmental indicators is comparable to boron-free glass production indicators.

INTRODUCTION

Manufacturers of continuous glass fiber produce two types of E-glass fiber that is boron-containing and boron-free ones obtained on the basis of $MgO–CaO–Al_2O–B_2O_3–SiO_2$ and $MgO–CaO–Al_2O_3–SiO_2$ systems respectively. The evolution of compositions of E-glass fiber is related to solving technological and environmental problems in production thereof and to reducing the cost of the raw material. Modification of the original E-glass by introducing boron oxide in an amount of up to 10 wt. %, as well as fluorine compounds was aimed at reduction of the melting temperatures and the upper crystallization limit temperature [1].

The most common alkali-free aluminum borosilicate E-glass have the following chemical composition, wt. %: SiO_2 52.0–56.0; Al_2O_3 12.0–16.0; B_2O_3 5.0–10.0; MgO 0–5.0; CaO 16.0–25.0; Na_2O+K_2O 0–2.0; TiO_2 0–1.5; Fe_2O_3 0–0.8; F^- 0–1.0 [1–4]. Boron-containing E-glass fiber combines high mechanical strength and dielectric properties with rheological properties ensuring stable process of fiber formation in a wide range of linear density. Boron-free compositions of E-glass comprise, wt. %: SiO_2 54.0–65.0; Al_2O_3 9.0–15.0; MgO 0–4.0; CaO 17.0–25.0; Na_2O+K_2O 0–2.0; F^- 0–0.5. Besides, TiO_2, Li_2O, ZnO, BaO and SrO are introduced into the glass compositions to regulate the technological properties. The best-known boron-free E-fiber is Advantex® of Owens Corning Corp. [2–4].

Development of boron-free glass compositions for insulating E type fiber is primarily aimed at solving environmental problems associated with volatilization of boron compounds. However, the elimination of B_2O_3 in the composition of glass increases melt viscosity, molding temperature and, consequently, energy consumption during its production. Analysis of the data on fiber glass composition and properties demonstrates that molding temperature for boron-containing glass amounts to 1140–1180°C, for boron-free glass it is at least 1260°C, and the crystallization temperature amounts to 1050–1065°C and 1180–1200°C respectively [2, 5]. The importance of boron oxide in regulation of technological properties is confirmed by the following data: introduction of 1.0 wt. % boron oxide into a boron-free glass composition for glass fiber results in decrease in the molding temperature by 32°C. Increase of the boron oxide content by 1.0 wt. % in borosilicate glass results in decrease of the fiber molding temperature by an average of 12 °C.

The current work is focused on comprehensive assessment of technological and physical-chemical properties of boron-containing and boron-free E-glass, and production ecology of continuous fibers based on them.

METHODS

Glasses synthesis

Borosilicate and boron-free glass was synthesized for comparative analysis of technological properties of glass for E-glass fibers. The composition of borosilicate glass comprises, wt. %: SiO_2 53.6–58.0; Al_2O_3 14.2; B_2O_3 3.1–9.0; MgO 1.4–2.7; CaO 19.55–22.35; Na_2O+K_2O 0.5; Fe_2O_3 0.15; F^- 0.3. Colemanite 75 micron produced by ETIMADEN IGM was used as boron-containing raw material. The chemical composition of colemanite includes, wt.%: B_2O_3 40.2; CaO 27.3; SiO_2 5.2; MgO 3.0; Al_2O_3 0.2; Fe_2O_3 0.04; R_2O 0.05; other 24.01.

Boron-free E-glass contain, wt. %: SiO_2 60.0–61.4; Al_2O_3 12.0–13.3; MgO 2.6–2.9; CaO 22.3–22.9; TiO_2 0–0.4; Fe_2O_3 0.3; Na_2O+K_2O 0.8. The compositions of boron-free glass are variations of the glass composition for Advantex® fiberglass from Owens Corning Corp.

Glasses were prepared by the melt-quenching technique. The synthesis was performed at the maximum temperature of 1500 °C in a gas furnace. Molten glasses were cast on the steel surface and then the obtained samples were annealed at 650 °C for 4 h in the muffle furnace in air to reduce stresses.

Measurements

The differential scanning calorimetric measurements have been performed by TGA/DSC-1/1600 HF and measuring unit DSC 404 F3 Pegasus. The heating range was up to 1400°C at a speed of 10 °C/min. Synthetic air was used as the reaction atmosphere.

The crystal structure was investigated by X-ray diffraction measurements using diffractometer D8 Advance with CuKα radiation source. The software DIFFRACPLUS from Bruker package was used to identify crystalline phases.

The viscosity of glasses in the range of 10^4–10^{10} Pa·s was determined by the method of compression of glass cylinder using an Orton PPV-1000 viscometer.

The glass transition and glass-softening points of the glasses were measured using DIL 402 PC quartz dilatometer in the temperature range 20–850 °C.

The assessment of the chemical resistance of the fibers was carried out according to the test results of the elementary fibers for tensile strength after their treatment in various aggressive media. Distilled water and alkaline solution with pH 12.9 (including NaOH and KOH) were used as aggressive media. Exposure of the fiber bundles in these media was carried out for 1, 7, 30 and 60 days. After chemical treatment, a tensile strength test of elementary fibers was carried out.

RESULTS AND DISCUSSION

For studying glass melting processes during test glass synthesis positional heat treatment of the charge was performed at temperature range of 700–1500°C. Visual assessment of the quality of batch for heat treatment of the boron-containing products has demonstrated that with an increase in B_2O_3 content from 3.1 to 9.0 wt. % the temperature of obtaining homogeneous melt free of crystalline inclusions decreases from 1400 °C to 1300 °C. Under the identical heat treatment conditions, the boron-free glass-forming process is completed at a temperature of 1450 °C. Comparison of thermal and X-ray phase analysis data has revealed the following sequence of phase transformations in the process of synthesis of the glass containing 9.0 wt.% of B_2O_3, introduced by colemanite, and boron-free glass Advantex®.

Decomposition of the colemanite basic substance $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ in the batch of type E borosilicate glass in the temperature range of 300–450 °C occurs in accordance with the following scheme: $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O \rightarrow 2CaB_2O_4 + B_2O_3 + 5H_2O$. Formation of calcium borates, calcium and magnesium silicates begins with chalk and dolomite decarbonization processes.

Occurrence of calcium borate ($Ca_3B_2O_6$), calcium silicate ($CaSiO_3$) and anorthite ($Ca[Si_2Al_2O_8]$) is recorded at temperatures of 900°C. Formation of eutectic melts between calcium borate and other compounds facilitates active melting of the batch at temperatures of above 1000°C, dissolution of heat-resistant components of the system up to formation of homogeneous melt at the temperature of 1300°C. Boron oxide in course of silicate and glass formation processes is mainly in chemically bonded state: colemanite → calcium borate → calcium borosilicate. This predetermines reduction of high-temperature volatility of boron compounds. In a series of parallel experiments by means of gravimetric method, it has been found that volatilization is on average 32 % less when using colemanite than with the use of boric acid. Pyroxene ($CaMgSi_2O_6$) is found in the batch of type E boron-free glass at heat treatment temperatures of above 1100°C. Eutectic melts and melting of the batch occur at temperatures of above 1100°C. Glass melt becomes homogeneous in a temperature range of 1400–1450°C.

An assessment of the heat input for glass formation process in production of boron-free and borosilicate E-glasses has been performed in accordance with the technique used in the thermotechnical calculations. The technique includes calculation of material and thermal balance of the glass melting process [7]. It was established that heat consumption for glass melting processes, all other conditions being equal, for boron-free glass is 3385.6 kJ/kg of molten glass, which is 14.3 % more than for borosilicate E-glass, heat consumption for which being 2901.45 kJ/kg of molten glass.

At studying the glass by viscometry method it was established that boron oxide content decrease in borosilicate glass composition leads to expectable viscosity increase within all the temperature range, which is particularly significant in temperature range of melting and fiber formation. The viscosity gradient increases with temperature increase upon transition to thinly fluid state – above the Littleton temperature, i.e., at a viscosity of more than $10^{6.6}$ Pa·s.

If we compare the characteristic temperatures of glasses with of 9.0 wt.% B_2O_3 content and the boron-free composition, then these temperatures are significantly higher for the boron-free composition: glass-transition temperature (T_g) increases from 692 °C up to 750 °C, Littleton temperature – from 852 °C to 900 °C, which is a result of increased low-temperature viscosity. The high-temperature viscosity increases most significantly for boron-free composition in comparison with the boron-containing composition: the temperature corresponding to the working viscosity of 10^2 Pa·s increases from 1180 °C to 1260°C, the practical melting point corresponding to the viscosity of 10 Pa·s – from 1346°C to 1440°C.

Temperature range of boron-free glass crystallization is shifted towards higher temperatures: the upper crystallization temperature for Advantex® boron-free glass composition is 1227°C whereas for borosilicate glass with 9 % content of boron oxide it is 1150°C. Accordingly, temperature for boron-free fiber formation must be 60–80°C higher than that of boron-containing fiber.

In accordance with the experimental data, the temperature of formation of fiber from boron-free glass composition is 70–90 °C higher than from borosilicate glass containing 6.0–9.0 wt. % of boron oxide. Practical melting point is significantly higher as well. Consequently, reduction of the boron oxide content in glass composition or its complete elimination requires additional measures to intensify the glass melting process in order to ensure the desired performance of the glass-melting furnace. Increase in fiber production temperature causes increase in energy consumption at this technological stage of production, and intensifies the processes of sublimation and dissolution of platinum-iridium alloy – feeder material - in the glass melt.

For comparative assessment of E-glass according to specified parameters, roving produced by different manufacturers was tested, obtained from Advantex® boron-free glass and boron-containing E-glass. The breaking load at testing boron-containing glass roving is 1270 H, of Advantex® boron-free roving – 1260 H. As evaluation criterion of chemical resistance of the

fibers, tensile strength after their treatment in different media was adopted, due to its importance for composite materials. Distilled water and alkaline solution with pH 12.9 were used as aggressive media. Adjusted for coefficient of variation, the strength of boron-containing and boron-free fibers prior to testing is on the same level and equals 2400–2560 MPa. The results of determination of the fibers strength after exposure to water are presented in Fig. 1, in which the horizontal dashed lines demonstrate the strength values range of the control samples not subjected to processing.

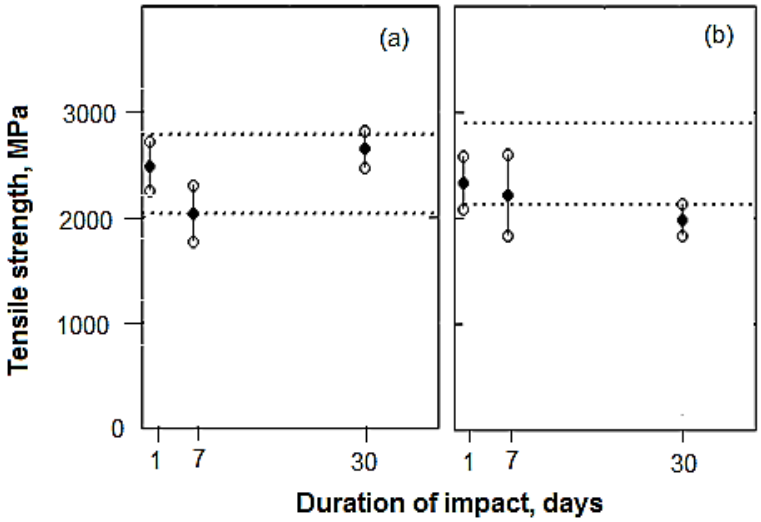


Fig. 1: The strength of boron containing (a) and boron-free (b) fibers after exposure to water

Exposure to water for 7 days results in almost the same level of strength reduction for boron-containing and boron-free fibers. When exposed to alkaline solution, the strength reduction occurs both for boron-free and boron-containing fibers. The strength reduction degree amounts to 1.7 and 2.7 times for fiber and boron-containing fiber respectively when exposed for 30 days (Fig.2). The strength reduction is due to the increase in the number of defects on the fiber surface. Violation of the initial structure and chemical composition of the fibers can be considered as the probable causes of defects after chemical exposure.

The major sources and types of emissions to the environment in boron-containing and boron-free fibers production have been identified when assessing the ecology of the production. The main pollutants in the glass fiber production are the following: dust and fibers, oxides of nitrogen, carbon and sulfur, oxides of heavy metals, with 80–90% of the gross emissions accounted for glass melting furnaces [8].

To compare the impact on the environment in production of glass fiber, the amount of emissions in the following production options has been calculated: production of E-type boron-containing glass with 9 wt.% B_2O_3 content introduced with colemanite in a recuperative glass melting furnace and production of boron-free glass in recuperative glass melting furnace.

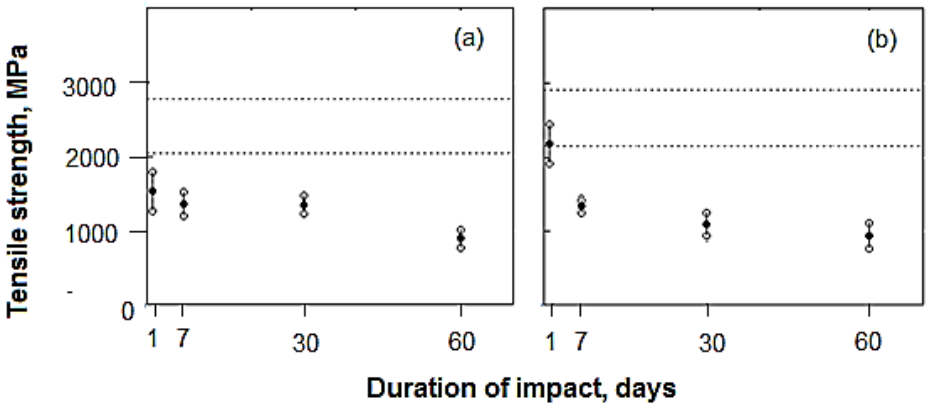


Fig. 2: The strength of boron containing (a) and boron-free (b) fibers after exposure to alkaline solution

The emissions composition includes inorganic dust, nitrogen oxides, carbon monoxide, and boron and fluorine compounds in the case of boron-containing glass. The main causes of the nitrogen oxides emissions are formation of thermal NO_x at high temperatures in the furnace and oxidation of the nitrogen contained in the fuel. Sulfur dioxide (SO_2) in the exhaust gases of glass melting furnaces is determined by the content of sulfur in the fuel and raw materials. Emissions of boron oxide and fluorine compounds are related to volatility of the batch components such as boric acid and fluorine in SiF_4 compounds. *Generally, accepted techniques have been used to calculate the amount of the emissions.* Since the heat input for the boron-free glass formation process is 14.3 wt. % higher than for the boron-containing one, the amount of natural gas required for production of 1 ton of the glass fiber was increased proportionally during the calculations.

Calculation of the coefficient (criterion) C, taking into account the volume and danger of emissions was performed to assess the environmental impact of the industries:

$$C = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{M_i}{TLV_{ce}} \right)^{\alpha_i},$$

where n is the amount of pollutants entering the air from stationary sources of emissions; M_i is the mass of the i-th pollutant, kg/t of glass; TLV_{ce} (Threshold Level Value continuous exposure) is the average daily maximum permissible concentration of the i-th pollutant in the air, mg/m^3; α_i is a nondimensional constant that allows to correlate the degree of impact of the i-th pollutant with the impact of the third hazard class pollutant.

It has been found that glass melting in recuperative furnace makes the greatest impact on the environment. This criterion amounts to 370 for boron-containing E glass, which is associated with a decrease in gas consumption and, accordingly, a decrease in nitrogen oxides emissions at the glass melting stage. Emissions of boron oxide in the production of E-type glass in glass-melting furnaces amounts to 0.4 kg/t, the total contribution of boron compounds to the design C criterion, including colemanite dust, amounts to 3.4% when melting glass in a recuperative furnace. The use of colemanite instead of boric acid as a boron-containing raw material reduces the C criterion performance by 10 units due to decrease in boron compounds volatilization.

CONCLUSIONS

The research results of the boron-containing and boron free glasses of the E type for production of continuous glass fiber are presented. Technological, technical and ecological benefits of the boron-containing glass are shown. In the study of vitrification processes, it was established that

with identical temperature-temporal modes of synthesis, glass melting processes are intensified with an increase of boron oxide content in glass compositions. The formation of eutectic melts between borates, silicates and aluminosilicates promotes the batch melting at 1000–1100 °C and the transformation of a heterogeneous material mixture into thehomogeneous melt at 1300 °C. In the synthesis of boron-free glass, vitrification processes are completed at 1400-1500 °C. High-temperature viscosity and the top crystallization temperature is higher in comparison with boron-containing glass composition that requires the temperature increase of forming continuous fiber from boron-free glass by 60–80 °C. As the whole, that causes the higher energy expenses for its production. When testing fiberglass rovings produced from boron free and boron-containing E-glasses of various manufacturers, it was established that their strength is at the same level, including the rovings after exposure to water and alkaline solution. Ecological aspects of production of boron-containing and boron free glasses of the E type were discussed.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors are grateful to ETIMADEN-Etiproducts Ltd Company for support of collaboration.

REFERENCES

1 Loewenstein K.L. The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres. Elsevier Amst. L.-N/Y., 1993.

2 Wallenberger Frederick T., Paul A. Bingham Paul A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. Springer Science&Business Media, 2009.

3 High-performance fibres. Edited by J W S Hearle. Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC.. Cambridge, England, pp. 191–238, 2001

4. Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres. Edited by Anthony R. Bunsell. Woodhead Publishing, Elsevier Ltd, pp.757–804, 2018.

5 Wallenberger F.T., Hicks R.J., Simcic P. N., Bierhals A.T. New environmentally and energy friendly fibreglass compositions (E-glass, ECR-glass, C-glass and A-glass). Glass Technol.: European Journal of Glass Science and Technology. 48 305–315, 2007.

6 Wallenberger F.T., Hicks R.G., Bierhals A.T. Effect of oxides on decreasing melt viscosity and energy demand of E-glass. American Ceramic Society Bulletin. 85 38–41, 2006.

7 El'kin G.M. Claculation of the amount of substances participating in silicate-forming reactions in the glass-melting process. Glass and Ceramics. 50 336–342, 1993.

8 Best Available Technologies conclusıons for the manufacture of glass. Official Journal of the European Union. 55, 2012.

Influence of boron-containing components on processing of basalt melts and glasses

Yu. G. Paulıukevıch, L. F. Papko, A. P. Krauchuk, A. L. Narkevıch

Belarusian State Technological University, Sverdlova str. 13a, Minsk, Belarus
(e-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru)

ABSTRACT

The research results of the technological properties of basalt melts and glasses produced based on basalt – colemanite compositions are presented. It was established the possibility of reducing the temperature of continuous glass fibers production, due to a lower viscosity, liquidus temperature and crystallization ability of the melt. The prospects of using colemanite produced by ETIMADEN IGM in the production of basalt fiber were shown.

INTRODUCTION

The use of basalts as a raw material for manufacturing of continuous fiber is of great prospect. Basalt fiber is a material combining high mechanical strength, corrosion resistance to aggressive media, high heat resistance and a relatively low cost. Basalt fibers breaking strength indicator is 3000–4840 MPa, and modulus of elasticity is 79.3–93.1 GPa. Basalt fibers not only possess good mechanical properties, but can be used in a wide temperature range from minus 260 to 700 °C as well. Basalt fiber can be attributed to high strength fibers on mechanical properties and compete with the carbon fiber in terms of the indicators of stability [1–3].

The basalt fibers have a wide range of applications as heat and sound insulating materials, as well as a composites reinforcing material. Basalt continuous fiber based composites are characterized by high impact resistance and resistance to alternating loads, as well as by corrosion and thermal resistance. It is currently one of the most preferred materials for applications in aerospace and automotive industries, construction, chemical and petrochemical industries [1].

The difference in continuous basalt fibers properties is due to the difference in their compositions, including wt. %: SiO_2 45.9–58.7; Al_2O_3 8.2–18.6; $FeO+Fe_2O_3$ 2.8–15.0; CaO 5.0–16.0; MgO 1.3–14.2; Na_2O+K_2O 3.0–7.5; TiO_2 0.9–3.2; P_2O_5 0.1–0.8; MnO 0.1–0.6 [2]. A number of criteria for appropriateness of earth materials used for continuous basalt fiber manufacturing are available. Chemical and mineral composition of basalts, i.e. viscosity and crystallizability, which determine the technological properties of basalt melts, is of vital importance [3–4]. Temperature and time of exposure of the melt affect the structural homogeneity of basalt glass. The presence in the melt of crystalline inclusions with incomplete dissolution of such minerals as quartz, pyroxenes, etc. leads to decrease in the strength of the fiber [5].

The potential benefits of continuous basalt fiber as material with high level of physical and chemical properties necessitates improvement of technology of its production. Instability of chemical composition, rheological properties and enhanced ability of crystallization of basaltic melts predetermine high temperatures of fiber formation and instability of molding process.

The current work is focused on improving the technological properties of basalt glasses and melts by modifying their composition. Ground colemanite produced by ETIMADEN IGM was used as modifying component.

METHODS

The chemical composition of colemanite includes, wt. %: B_2O_3 39.90; CaO 26.92; SiO_2 5.28; MgO 2.79; SrO 1.32; Al_2O_3 0.15; Fe_2O_3 0.05; R_2O 0.11; SO_3 0.20; other 23.28. To obtain basalt fibers used basalt with composition, wt. %: SiO_2 54.03; Al_2O_3 18.21; FeO+Fe_2O_3 9.96; CaO 7.94; MgO 3.63; Na_2O 2.51; K_2O 2.03; TiO_2 1.12; P_2O5 0.17; MnO 0.16. The basalt–colemanite compositions include 5–20 weight fractions of colemanite, with which 2–8 wt.% B_2O_3 is introduced.

The melting of basalts and basalt-based compositions was performed the traditional way at the maximum temperature of 1480 °C for 2 h in a gas furnace. Molten basalts and basalt-based compositions were cast on a steel surface, and then the obtain glass samples were ground to particles of 5–20 mm in size, depending on the subsequent method of investigation, and besides were used to form fiber based on them.

The melting temperature of basalts and compositions based on them was determined during heat treatment in a gradient furnace, in which zones with a stable temperature gradient are created in the range of 800–1400 °C for 1 h.

The crystallization ability of basalt glasses was determined from the results of gradient heat treatment and thermal analysis data. Gradient crystallization was carried out in a gradient furnace in the temperature range of 600–1300 ºC.

The differential scanning calorimetric measurements (DSC) have been performed by TGA/DSC-1/1600 HF and measuring unit DSC 404 F3 Pegasus. The heating range was up to 1400°C at a speed of 10 °C/min. Synthetic air was used as the reaction atmosphere.

The crystal structure was investigated by X-ray diffraction measurements using diffractometer D8 Advance with CuKα radiation source. The software DIFFRACPLUS from Bruker package was used to identify crystalline phases.

A RSV-1600 viscometer (Orton) was used to determine the high-temperature viscosity of basaltic melts via the resistance of a rotating platinum rod to the melt in a 2 K/min cooling regime.

The chemical resistance of basalt fibers was determined by the weight loss of the sample when exposed to the following reagents: distilled water or 2 N NaOH solution. The fibers were treated by boiling in a water bath for 3 h.

The strength of the single fibers was determined using the MTS Criterion 43.503 electromechanical tensile testing machine. It was tested at least 75 single fibers each composition.

RESULTS AND DISCUSSION

Basalt mineral composition includes plagioclases, which are anortite-based and albite-based solid solutions, pyroxene which is diopside-based solid solution, and magnetite. Encrusting matters of quartz and olivine ($(Mg, Fe)_2[SiO_4]$) are found as inclusions in separate samples. Basalt complete fusion melting point of 1400 ºC is predetermined by the availability of high-melting minerals. A significant decrease in the temperature to achieve a homogeneous melt has been evaluated on the basis of the research findings for the temperature range of basalt – colemanite compositions melting. Complete fusion melting point for compositions with 4.0 wt.% of B_2O_3 content does not exceed 1330 ºC; homogeneity of melts of the compositions with 6.0 and 8.0 wt.% of B_2O_3 content is achieved by heat treatment in the temperature range of 1300–1350 ºC.

According to DSC data, colemanite is melted in the temperature range of 950–1075 ºC. Formation of low-viscosity liquid phase during melting of colemanite heat treatment products, represented by boron anhydride and amorphous substance, stimulates the dissolution of crystals of the basalt mineral matter. Reducing the surface tension of the melt when added B_2O_3 improves the wettability of grains with melt that also accelerates their dissolution.

Basalt glasses crystallizability has been evaluated by means of a complex method based on the results of gradient crystallization and differential scanning calorimetry data. Surface and bulk crystallization has been revealed based on the result of heat treatment of the glass samples. Phase composition of the bulk crystallization products is represented by anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) and albite ($NaAlSi_3O_8$). The upper crystallization temperature of the basalt-based glass amounts to 1285 ºC. It is dropped to 1160 °C by the increase of B_2O_3 content in the basalt glass composition. The upper crystallization temperature is an important technological characteristic, since the temperature range of fiber formation is limited by this parameter.

A number of exothermic effects associated with basalt glass crystallization have been recorded by means of the thermal analysis. According to the thermal analysis results, the glass transition temperature corresponding to transition of glass from solid to plastic stage at the viscosity of $10^{12.3}$ Pa·s as well as the glass-softening point have been evaluated. In addition, melting points of the crystalline materials segregated during heat treatment have been evaluated (Table 1).

Table 1. Thermal characteristics of glasses according to DSC.

Content B_2O_3	Glass transition	Glass-softening point	Crystallization	Melting of crystalline phases
(%)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
0	654.9	686.1	856.0–1077.0	1144.2–1252.6
2	635.0	673.1	844.4–967.7	1096.8–1233.1
3	627.9	665.0	841.7–944.9	1109.2–1224.6
4	625.3	664.1	839.2–907.3	1096.4–1211.0
6	623.8	662.4	832.0–912.2	1078.7–1176.7
8	622.7	660.2	817.3–905.0	1073.0–1155.5

The crystallization process is the most active in the temperature range of 800–1000°C. With an increase of B_2O_3 content in the basalt glass composition, the crystallization temperature range is narrowed, and the exo-effects maxima intensity on the DSC curves is decreased. Consequently, modification of basalt glass results in decrease in liquidus temperature and crystal growth rate, i.e. a decrease in the tendency for crystallization. A decrease in liquids temperature, i.e. the temperature above which the spontaneous crystallization does not occur, allows the fiber formation temperature (operating temperature) to be decreased. From the technological point of view, the interval between the operating temperature and the melt liquidus temperature should be maintained within 50–100 °C [3].

Melts viscosity indicators are crucial in assessing their appropriateness for continuous fibers forming, as well as for determination of the optimal mode of forming. For this reason, rheological properties of melts are paid great attention when earth materials are evaluated [3, 4, 6]. Research results on basalt melts of modified compositions by means of viscosity measurements method is presented in Fig. 1.

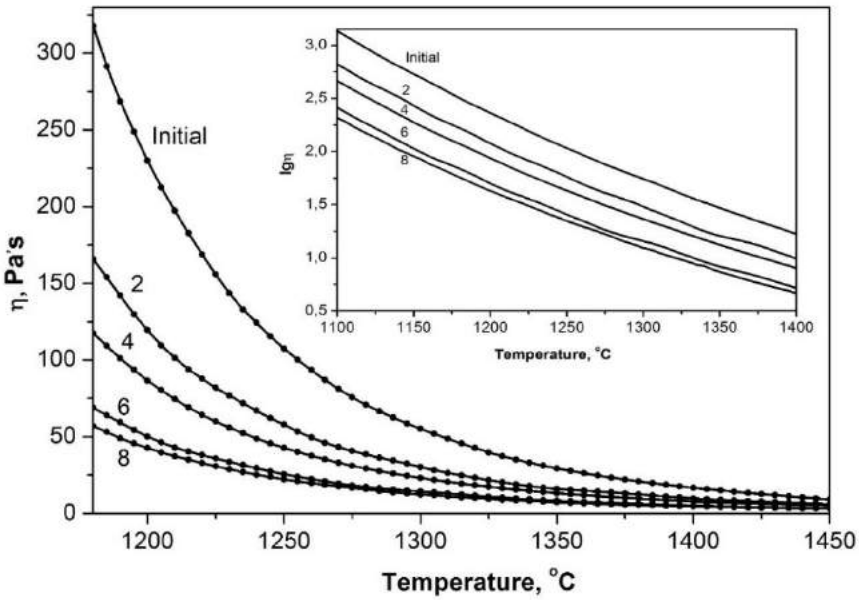


Fig. 1: Temperature dependence of melt viscosity (2–8 – content B_2O_3, wt. %)

While examining the basaltic melts it was established that combined impact of colemanite components causes substantial high-temperature viscosity reduction as its content in the composition increases. Melt viscosity indices decrease most significantly at content of B_2O_3 2–4 wt. %. Increase in B_2O_3 content from 4 to 8 wt. % causes a less pronounced decrease in the activation energy of a viscous flow. With an increase in B_2O_3 content, the viscosity gradient is decreased as well. Decrease in the boron-containing melts viscosity indicators in combination with reduced crystallizability allows reducing the temperature as well as extending the fiber formation temperature range.

Basalt fibers forming temperature corresponds to a viscosity lgη = 1.5 Pa·s [7]. For the melt of the initial basalt, this indicator is achieved at 1340 °C. With an increase of modifiers content in the melt composition, the forming temperature decreases, in particular when the content of B_2O_3 is 4 wt. % forming temperature is 1270 ° C; 8 wt. % –1220 °C. The interval between the forming temperature and the liquidus temperature (upper crystallization temperature) of the modified melts is 50–80 °C, which corresponds to the conditions for ensuring a stable fiber forming process.

In order to assess the impact of B_2O_3 on the ability of basaltic melts to fiberize, experimental work in obtaining modified basalt fibers was conducted. In the results of drawing fibres from the glass melts based on basalt and basalt–colemanite compositions it was established that as boron content increases in the basalt glass composition, the formation process becomes more stable, the fiber breakage rate reduces and its quality improves. The processes of forming continuous fibers with 4 and 6 wt. % boron oxide content are the most stable one.

The impact of boron oxide on performance characteristics of boron-containing basalt fibers obtained at the laboratory unit was established according to results of research of their chemical resistance and strength.

Chemical resistance indicators of the glass fibers are affected by a number of factors, such as fibers composition; reagent composition, concentration and volume; temperature and duration of chemical treatment; fibers surface condition. In this regard, chemical stability indicators of basalt fibers can vary in a reasonably large range of values. The research results on basalt fibers chemical resistance obtained in a laboratory facility from melts of the earth materials from various deposits, with acid resistance being 50.4–89.7 %, alkali resistance – 76.3–91.4%, water

resistance – 99.3–99.8 %, are presented in the paper [8]. Modified basalt fibers have high water resistance levels – 99.4–99.6 %.

In case of aqueous corrosion, modifying cations, especially reactive ions of alkali metals are affected. In this case, an ionic exchange involving alkali metal ions and proton containing fluid components, i.e. hydrogen ions (H^+) or hydroxonium ions H_3O^+, (leaching process) occurs. «Nonbridging» oxygen ions exhibit high reactional availability as well [9].

Since the experimental basalt glasses are classified as low-alkaline ones (Na_2O content does not exceed 2.5%), the leaching process is not reactive, which determines the low mass loss when treated with distilled water. In addition, formation of insoluble film from $SiO_2 \cdot nH_2O$ on the glass surface prevents the cations diffusion and, as a result, the leaching process is decelerated.

Alkali resistance is 99.1–92.8 %, i.e., boron-containing and boron-free fibers have the same resistance level. An increase in CaO content in the glasses synthesized on basalt–colemanite compositions basis positively effects the alkali resistance indicators. When basalt glass is exposed to NaOH, the reaction product is sodium silicate Na_2SiO_3, which is hydrolyzed in aqueous solutions. Formation of insoluble hydrosol is possible in hot water. Formation of sodium metaborate $NaBO_2$ may result from glass interaction with NaOH in the event of B_2O_3 availability in the glass composition.

As can be seen from the above, it has been established that modification of basalt glasses by boron-containing components slightly affects water and alkali resistance indicators of the basalt fibers.

The method of estimation ultimate tensile stress of single fibers was used when testing the tenacity of the boron-containing basalt fibers. According to the estimated values, histograms of distribution the fibers strength under tension were plotted and the distribution law was selected. Left-sided symmetry of the graph was deduced, which is characteristic of the lognormal normal distribution of a random variable. The law is acceptable for the case of several influencing factors. In the given case, they are technological and structural factors, as well as a scale effect. If the first two factors are difficult to be described upon the fact of the samples manufacturing, the scale effect can be analyzed by plotting the dependence of the fiber strength on its diameter. When using two-base logarithmical coordinates, the linear dependence was accepted satisfactory to describe the scale effect for all batches. According to the test results, it has been established that the fibers strength is increased with an increase in the boron oxide content (Fig. 2). Strength testing of boron-containing basalt fibers proved influence of technological and structural factors, scale effect. It was established that with increase of the boron oxide content the fiber strength increases. Based on the dependencies received it can be concluded that at obtaining boron-containing basalt fibers with diameter 10 μm, fiber strength values more than 2100 MPa can be achieved for all compositions, which is at the level of known similar materials.

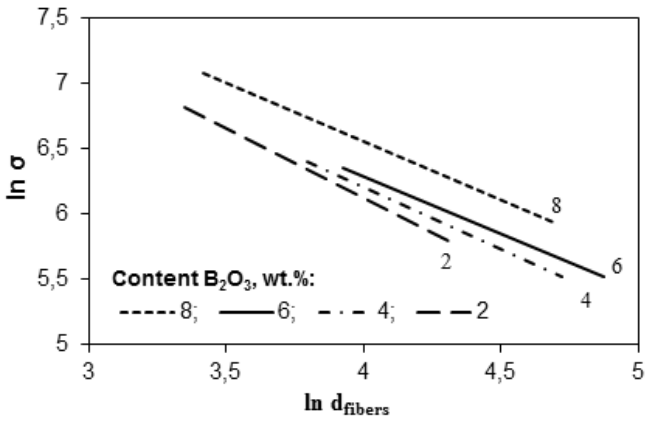


Fig. 2: The dependence of the tensile strength of the fiber on the fiber diameter and its composition

The increase in the boron-containing fibers strength alongside with an increase in boron oxide content is obviously due to the influence of the technological factor. The positive effect of the boron oxide on the quality of the fiber was determined during formation of fibers at a laboratory facility.

CONCLUSIONS

The performed tests of basalt–colemanite feed compositions and the glass based on them revealed following advantages of using colemanite in continuous basalt fiber production. Reduction of the melting temperatures of basalt–colemanite compositions, viscosity of melts and crystallization ability of glass with increase of boron oxide content makes it possible to reduce energy consumption. The optimum combination of technological properties of melts and glass, strength values, water an alkali resistance of the fibers is achieved by using basalt–colemanite compositions that contain 10–15 weight fractions of colemanite. The required level of properties is ensured by combined introduction of calcium and boron oxides into basalt glass composition.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors are grateful to ETIMADEN-Etiproducts Ltd Company for support of collaboration.

REFERENCES

1. Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites / Edited by M. Ozgur Seydibeyoglu, Amar Mohanty, Manjusri Misra. Woodhead Publishing, Elsevier Ltd. pp. 169–185, 2017.

2 Wallenberger Frederick T., Paul A. Bingham Paul A. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications. Springer Science&Business Media, 2009.

3 Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres / Edited by Anthony R. Bunsell. Woodhead Publishing, Elsevier Ltd. pp.805–840, 2018.

4 Novitskii A. G., Efremov M. V. Technological aspects of the suitability of rocks from different deposits for the production of continuous basalt fiber. Glass and Ceram. 69 409–412, 2013.

5 Novitskii A. G., Efremov M. V. Some aspects of the manufacturing process for obtaining continuous basalt fiber. Glass and Ceramics. 67 361–365, 2011.

6 Tatarintseva O.S., Khodakova N. N., Uglova T. K. Dependence of the viscosity of basalt melts on the chemical composition of the initial mineral material. Glass and Ceramics. 68 323–326, 2012.

7 Jianxun Liu, Jianping Yang, Meirong Chen, LiangLei, ZhishenWu. Effect of SiO2, Al2O3 on heat resistance of basalt fiber. Thermochimica Acta. 660 56–60, 2018.

8 Zimin D. E., Khodakova N. N. Chemical Composition of Rocks Suitable for the Production of Basalt Fibers Resistant to Corrosive Media. Glass and Ceramics. 73 82–87, 2016.

9 Shelby J. E. Introduction to Glass Science and Technology. Second Edition. The Royal Society of Chemistry, 2005.

Production of Foam Glass by Waste Glass and Boron Mineral

Taner Kavas , Recep Kurtuluş

Afyon Kocatepe University, Department of Materials Science and Engineering

(tkavas@aku.edu.tr) (rkurtulus@aku.edu.tr)

ABSTRACT

In this study, a foam glass material was produced by using green container glass waste as main component, quartz mining tailings for compositional adjustment, marble powder as a source of $CaCO_3$ for foaming agent and ulexite, a boron oxide mineral, as fluxing agents in the varying amounts of 1, 2 and 3 wt%. The aims of the study were determined as utilisation of different solid wastes in foamed structure and benefication of ulexite for value added products as well as observing fluxing agent characteristics of ulexite. The samples were initially weighed, mixed and uniaxially pressed into pellet shape under 0.65 MPa pressing conditions , and then heated at 850 and 900 °C by applying two different heating rates of 5 and 10 °C/min in a separate processes. The optimal results were obtained with 1 wt% of ulexite addition at 900 °C for 10 °C/min heating rate without having almost no cracking or bedding form. The density value was 0.5389 g/cm^3 while porosity was found as 67%. All in all, a foamed glass of this study has enabled to utilize solid wastes towards to circular economy model by creating value added products with ulexite, as well. The experimental results showed that a foamed glass material can successfully be produced. However, porosity percentage should be increased with closed pores to improve heat insulation purposes.

Keywords: Foam glass, Marble powder, Quartz mining tailings, Ulexite, Waste glass

INTRODUCTION

Recently, waste management strategies have extensively been paid more attention due to increasing environmental concerns both in Turkey and all over the world. Not only catastrophic consequences of wastes occurred but also depletion of natural resources to meet the demand of growing civilisation and industrilisation have forced many scientist to find out alternative solutions for dealing with waste materials [1]. One has focused on gases emission minimisation to some extent in order to decrease greenhouse effect while others have tried to striving for preventing the mix of liquid wastes with spring water. On one hand, vast majority have firmly tackled with solid wastes like million tonnes of fly ashes, blast furnace slags, mining tailings, waste glasses which accumulate in landfills, constructed artifical lakes or municipal storage areas[2–5]. In this sense, circular economy model involving valorisation of waste materials in another processes to foster sustainable economic growth should be taken into account. The idea of utilizing different solid waste materials as starting material in various mass production routes may be considered [6].

For solid waste materials, recycling of glass materials have widely been practiced in all over the world. Since production of glasses are very dependent of high energy consumption many producers encourage community to collect waste glasses seperately via recycling containers at around everywhere so that recycled glass can be added into glass batches in companies. However, the awareness of people are highly required to successfully manage this strategy. Even though almost all European countries as well as USA have advanced on recycling strategies Turkey is still lack of recycling management. For that reason, such kind of accumulating waste glasses should be brought together in order to produce high-value-added products. On the other hand, mining tailings are the other solid waste materials that we are not able to utilize commonly, but accumulate in the surrounding of mining areas. For instance, quartz mineral is highly preferred in ceramic and glass productions that reaching up to several millions of tonnes usage in an annual period. However, smaller particle size ones under 50 µm in average cannot be used in mass productions due to causing dusting problems as well as risk levels for process conditions. Therefore, valorisation of those wastes as a source of silica in another process which takes no more critical importance will end up with value-added products. Similarly, marble deposits are found in common trend and especially the reserves take great significance in Turkey. That is, nearly 14B tonnes of marble reserves are located in the different regions of Turkey like Afyonkarahisar, İzmir, Denizli, etc [7]. During mining and processing conditions, these deposits come up with high amounts of powders that accumulated in landfill or artifical lakes. Because of this reason, marble wastes can be used as a source of $CaCO_3$ in

other process, easily. All in all, there are huge amounts of different solid wastes that are stored in the nature or throw away different areas irregularly.

In addition to the importance of valorisation of solid wastes, there are some critical minerals that provides many superiorities with abundant reserves and technical aspect. Boron minerals are one of those critical substances providing lower melting points, higher mechanical strengths and great thermal stabilities and vitrification ability . Knowing that Turkey has huge amounts of boron deposits reaching up to holding nearly 70% of all world resources is another advance for implementing new technologies. There are great numbers of studies that have tried to make use of superior properties of boron minerals from traditional materials to advanced ones. As known, boron from borate compounds like tincalconite *($Na_2O.2B_2O_3.5H_2O$)*, colemanite*($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$)* and ulexite *($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$)* are of importance for our country's visions in the near future [8]. Many attempts are provided to produce high-value-added products via boron minerals, not just supplying boron minerals to the market. In brief, boron minerals can ensure many great properties when added properly.

In the scope of mass production like construction materials, foamed materials have been begun to be practiced due to energy conservation perspectives. Especially, a great attention has been drawn on mineral based insulating materials rather than polymer based ones because of developing insulating characteristics as well as fire-resistance features [9]. Foamed materials are generally known as highly porous and lightweight materials which are commonly preferred for heat insulation purposes. In particular, mineral based foam glass materials can be used for high temperature heat insulation or even for soundproofing applications [10]. Foam glass can quite easily be produced by mixing appropriate amounts of any waste glasses and foaming agents at elevated temperatures. Due to simplicity of batch mixture preparation and low processing temperatures for foam glass materials it is very convenient for mass production with required properties. Thanks to the foam glasses, many great properties like high mechanical strength, perfect chemical stability and superior water as well as steam resistance in comparison to traditional foamy materials can be obtained. In addition to foam glasses, a great number of different solid waste materials can be added in batch designs, as well. Hence, utilisation of solid waste materials to eliminate accumulation in the nature can predominantly be achieved while value-added products for empowering economical aspects can efficiently be produced.

In literature, there are many studies focusing on foam glass production, in particular utilisation of solid wastes, manupilation of foaming agents and changing heating conditions since 1930s. All of these studies aim at obtainment of lightweight, thermally insulative and mechanically strength enough foam glass materials. However, the occurrence of pores governs the exact

properties of foam glasses, and for that reason attempts have been concentrated on pore characteristics, nowadays.

In the perspective of thermal insulation, foam glass should have low density, closed porosity, trapped gases inside pores and adding waste glass with low thermal conductivity coefficient values. In here, foaming process is very essential due to ensuring insulation ability to the body. Foaming is a sum of opened and closed porosities. That means, reaching up to at least 95% porosity values can be obtained with the help of several mechanisms. These mechanisms can be given as oxidation of a carbon-containing compound like carbon black or SiC (i), decomposition of sulphates or carbonates like $CaCO_3$ or Na_2SO_4 (ii), and oxidation/reduction reactions of valance electrons like MnO_2 or Fe_2O_3 (iii) [11]. The gases occurred as a result of one of these mechanisms must be trapped in the structure so as to achieve closed pores. Besides, there should be a good correlation between glass viscosity and gases-releases for obtainment of homogeneously distributed closed pore morphology [12]. Hence, the type of foaming agent which determines foaming mechanism are of importance for foam glass production.

In this study, a foam glass material for heat insulation purposes was investigated by using green container glass waste as main component, quartz mining tailings for compositional adjustment, marble powder as a source of $CaCO_3$ for foaming agent and ulexite as fluxing agents in the varying amounts of 1, 2 and 3 wt%. The details of this study will be given as below.

METHODS

Materials

The waste green container glass collected from Afyonkarahisar municipal solid waste storage area has a typical chemical composition of *71.7SiO_2-13.9Na_2O-8.3CaO-3.7MgO-1.7Al_2O_3 and others* in wt%. The quartz mining tailings was obtained with minimum *99 wt% of SiO_2 and others* as a result of grinding & milling operation. The waste marble powder supplied from Afyonkarahisar industrial zone has a chemical composition of *49.5CaO-3.5MgO-1.8SiO_2 and others* in wt%. The boron mineral of ulexite was supplied from Eti Kırka Borax Inc. with chemical composition of *7.65Na_2O-18.85CaO-42.95B_2O_3 and others* in wt%.

Methods

The collected green container glass was initially crushed and grinded followed by milling via plenatry ball milling until average particle size of lowering than 200 µm was achieved. The quartz stone was also crushed, grinded and milled so as to obtain average particle size of lowering than 74 µm with the help of plenatry ball milling. The sieving operation was carried out for waste marble powders to have average particle size of lowering than 40 µm. On one

hand, the boron compound of ulexite was supplied with particle size of lowering than 43 µm. For preparation, at first, waste glass, quartz mining tailings, waste marble powders and ulexite mineral were carefully weighed with respect to batch designs given in Table 1 and followed to the homogeneously mixing operation for 2h. The amounts of quartz mining tailings and waste marble powder were kept constant while waste glass amount was varied with respect to varying amounts of ulexite mineral. Secondly, the powder mixtures were moisturised with 1 wt% of water prior to uniaxially pressing (at 0.65 MPa) stage to form cylinderical pellets with approximate dimensions of Ø as 15 mm and height as 10 mm. After drying at 105 °C for 4h, the pelletes were heated at 850 & 900 °C with heating rates of 5 & 10 °C/min for 30 min in a conventional electrical resistance furnace. Finally, the samples were cooled down to ambient temperature without applying any cooling rate trend.

Table 1: Batch designs and heat treatment conditions.

Sample Code	Heating Temperature (°C)	Heating Rate (°C/min)	Waste Glass (wt%)	Quartz Tailings (wt%)	Marble Powder (wt%)	Ulexite (wt%)
1a	900	10	91	5	3	1
1b	900	10	90	5	3	2
1c	900	10	89	5	3	3
2a	850	10	91	5	3	1
2b	850	10	90	5	3	2
2c	850	10	89	5	3	3
3a	900	5	91	5	3	1
3b	900	5	90	5	3	2
3c	900	5	89	5	3	3
4a	850	5	91	5	3	1
4b	850	5	90	5	3	2
4c	850	5	89	5	3	3

Characterisation

The bulk density of samples produced were measured by mass to volume ratio or Archimede's principle in demineralized water. The water absoprtion of samples were specified by immersing samples into boiling water by providing free circulation of water all around the specimen at 105 °C for 4h. Then, the cooling was performed through room temperature, naturally. The equation (I) was used to calculate the percentage of appearant porosity where weight of water absorbed sample in air, weight of dry sample in air, weight of water absorbed sample in demineralised water for w_d, w_k and w_a, respectively.

$$AP\% = [(w_d - w_k) / (w_d - w_a)] \quad (I)$$

Mechanical properties, particularly, compressive strength was measured by using Shimadzu Universal Testing 100 kN device. The phase patterns were determined by X-ray diffraction (XRD). The measurements with powders were carried out by Shimadzu 6000 diffractometer using Cu K_α radiation with 40 kV voltage and 30 mA current parameters. Also, 2Θ was selected in the range of 5 to 70° with a scan speed of 2°/min.

Thermal conductivity measurement was performed by C-Therm TCi device by applying sensitive sensor having 3-cm diameter on samples with smooth surfaces.

RESULTS AND DISCUSSION

The samples produced was revealed in Fig.1. The temperature performed with heating rates were stated in the upper side whereas the varying amounts of ulexite were indicated in the left side. As can be appreciated from Fig.1 that an increase in heating temperature as well as heating rate led to higher expansion of specimen (from right to left). In addition, as ulexite amount was increased from 1 to 3% in the mixture, a cracking phenomenon leading to bedding form, which is not desired, was sharply observed. In consequence, the samples of 1a, 1b and 1c seem to be the best ones in terms of visual aspects.

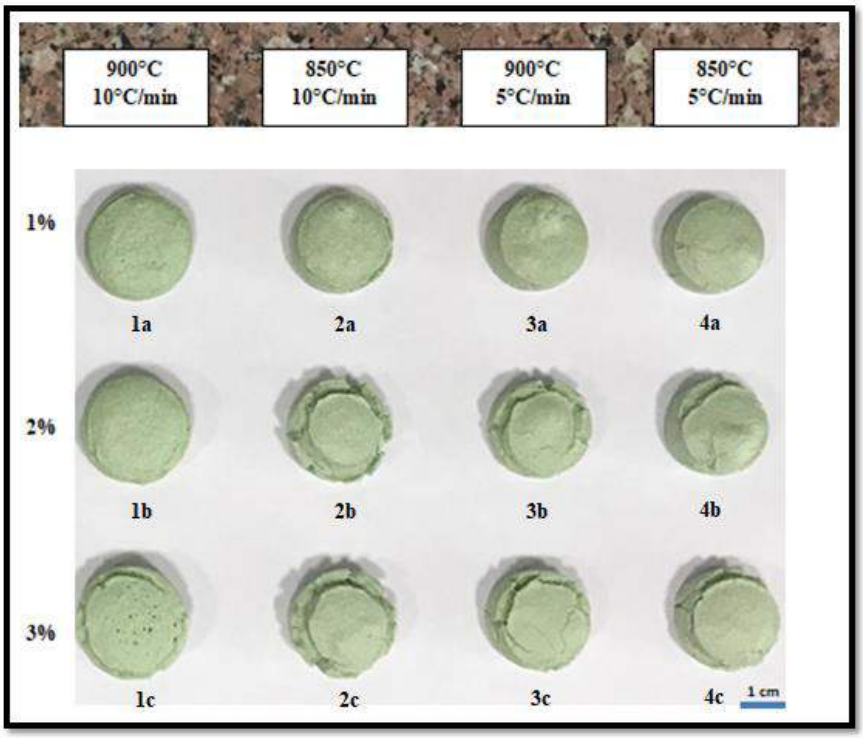


Fig. 1: Images of samples produced in terms of varying temperatures & heating rates with changing amounts of ulexite.

The bulk densities, apparent porosities and compressive strengths of samples produced were listed in Table 2. The bulk density values are in the range of 0,5389 to 0.7783 g/cm^3. Several studies focusing on $CaCO_3$ as foaming agent in similar to our study are shown in Table 3, as

well. As can be seen that bulk densities of this study provide parallel results with listed studies [2], [13–16]. The lowest density values was achieved with the sample of 1a whereas the heaviest one with the sample of 4a. Additionally, the total or open porosity values were found as between 52 and 72 percentages. When compared to studies given in Table 3, these values show similar results. The highest porosity percentage was experienced with the sample of 1c while the lowest one with 2b. In compressive strength values perspective, the samples produced were found a lower values when it comes to compare with studies in Table 3. The highest compressive strength was obtained as 2,14 MPa with 3a while the lowest one as 1,01 MPa with 1c. Nevertheless, these values can be considered as expected results from a foam material.

Table 2: Physical aspects of samples produced in terms of bulk density, apparent porosity and compressive strengths.

Sample Code	Bulk Density (g/cm^3)	Appearant Porosity (%)	Compressive Strength MPa
1a	0,5389	67	1,19
1b	0,5858	66	1,15
1c	0,5406	72	1,01
2a	0,7323	59	1,46
2b	0,7310	52	1,16
2c	0,6773	56	1,67
3a	0,7662	60	2,14
3b	0,7528	59	1,54
3c	0,7117	61	1,92
4a	0,7783	60	1,47
4b	0,7480	59	1,61
4c	0,7086	62	1,97

Table 3: Several studies focusing on foam glasses by using $CaCO_3$ as foaming agent. (N/M: not mentioned).

Reference Study	Kahina C. et. al	Z. Li et. al	M. Zhu et. al	Z. Li et. al	L. Ding et. al
Type of waste glass	Float	-	Container	Water glass	E-glass
Type of solid wastes	Bricks and clay	Quartz	Fly ashes	Coal gangue	Blast furnace slag
Foaming Agent	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$
Foaming Conditions	850 °C ; 15 - 30 min	1120 - 1170 °C ; 60min	600 - 600 °C ; 45 min	1120 °C ; 60 min	950 °C ; 120 min
Porosity (%)	N/M	87,5	N/M	69,5 - 73,0	N/M
Bulk density (g/cm3)	0,60 - 1,10	0,39	0,46	0,59 - 0,68	0,79
Comp. Strength (MPa)	N/M	2,4	5	N/M	N/M
Thermal Cond. (W/mK)	0,040 - 1,400	0,085	0,36	N/M	N/M

The X-ray diffractometer result was shown in Fig.2. As revealed, the amorphous characteristics can be observed with hump-like shape. However, two different peaks were appeared in measurement as red star symbol for SiO_2 and blue circle for $CaSiO_3$. This is because quartz mining tailings as well as marble powders were added and these were seen as silicon dioxide and wollastonite peaks.

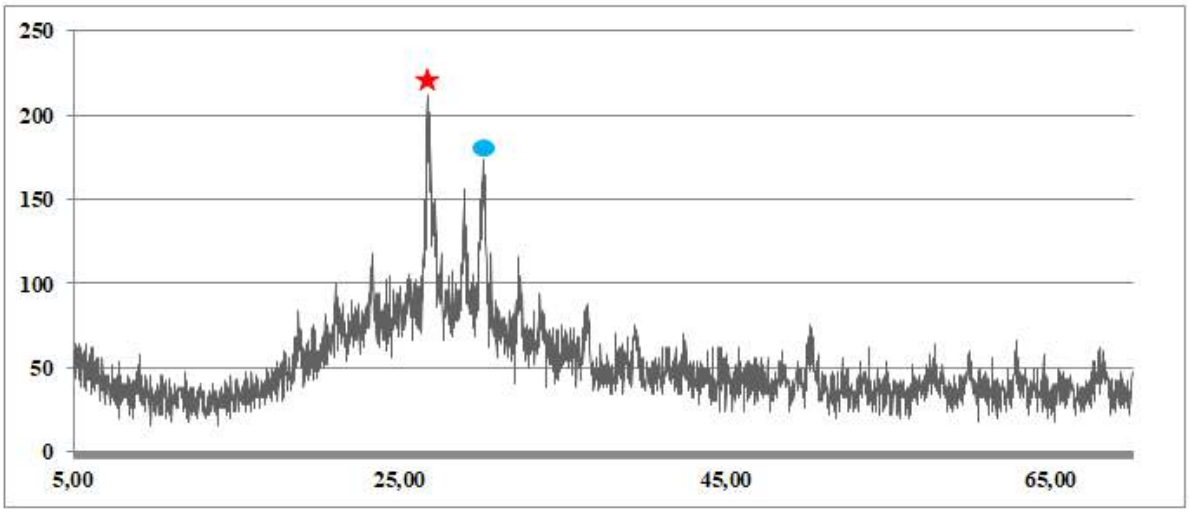


Fig. 2: X-ray patterns of samples coded 1a and 1c.

Heat insulation materials are desired to have very low thermal conductivity values. It was measured that 0.127 W/mK values of thermal conduction was obtained. When compared to values given in Table 3, the measured thermal conductivity can be considered as average value, but it should definetely be decreased so as to achieve better insulation characteristics.

CONCLUSIONS

Two different heating temperatures by conducting two different heating rates for determined waiting period in order to produce foam glass composed of waste glass, quartz mining tailings, marble powders and varying ulixite amounts were studied. The following consequences can be summarized :

1- Utilisation of various solid wastes such as waste glass, quartz mining tailings and marble powders can be fabricated for manufacturing of foam glass materials used for heat insulation purposes with lightweight features.

2- Accumulation of those wastes in environment causing many problems like penetration into soil or ground water can be prevented thanks to the foam glass material production.

3- As the amount of ulexite mineral increase in foam glass the density values decrease except of samples of 1-series.

4- Increasing heating temperatures with higher heating rates provide more expansion as well as lower densities.

5- As boron content is increased in the sample the compressive strength is increased with the temperature of 850°C. However, this situation is contrary for 900°C. That is, the compressive strength is decreased as boron amount is increased.

6- The best foam glass material can be produced with the addition of 1% ulexite at 900 °C for 10 °C/min heating rates.

REFERENCES

[1] A. Rincón, M. Marangoni, S. Cetin, and E. Bernardo, "Recycling of inorganic waste in monolithic and cellular glass-based materials for structural and functional applications," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 91, no. 7, pp. 1946–1961, 2016.

[2] L. Ding, L. Luo, D. Shi, W. Ning, and Q. Wang, "Preparation and characterization of glass–ceramic foams from blast furnace slag and waste glass," *Mater. Lett.*, vol. 141, pp. 327–329, 2014.

[3] R. Lebullenger *et al.*, "Glass foams for environmental applications," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 44–49, pp. 2562–2568, 2010.

[4] A. A. Francis, M. K. Abdel Rahman, and A. Daoud, "Processing, structures and compressive properties of porous glass-ceramic composites prepared from secondary by-product materials," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 7089–7095, 2013.

[5] E. Monfort *et al.*, "Utilization of coal fly ash from a Chinese power plant for manufacturing highly insulating foam glass: Implications of physical, mechanical properties and environmental features," *Constr. Build. Mater.*, vol. 175, pp. 64–76, 2018.

[6] E. Matinde, G. S. Simate, and S. Ndlovu, "Mining and metallurgical wastes: A review of recycling and re-use practices," *J. South. African Inst. Min. Metall.*, vol. 118, no. 8, pp. 825–844, 2018.

[7] P. M. Öztürk, "MERMER KESİMİNDEN KAYNAKLANAN ÇEVRE KİRLİLİĞİ ve ÖNLEMLERİ," 2018.

[8] A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, S. Koyas, Y. Tabak, and G. N. Angelopoulos, "Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 1, pp. 447–452, 2009.

[9] D. Bozsaky, "The historical development of thermal insulation materials," *Period. Polytech. Archit.*, vol. 41, no. 2, p. 49, 2012.

[10] J. König, R. R. Petersen, and Y. Yue, "Fabrication of highly insulating foam glass made from CRT panel glass," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 8, pp. 9793–9800, 2015.

[11] T.-C. Ling *et al.*, "Recycling difficult-to-treat e-waste cathode-ray-tube glass as construction and building materials: A critical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 81, no. August 2017, pp. 595–604, 2017.

[12] R. R. Petersen, J. König, and Y. Yue, "The viscosity window of the silicate glass foam production," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 456, pp. 49–54, 2017.

[13] D. Aboutaleb, M. Zeghad, T. Mazari, B. Safi, and K. Chahour, "Granulated foam glass

based on mineral wastes used for building materials," *Build. Acoust.*, vol. 24, no. 4, pp. 281–294, 2017.

[14] Z. Li *et al.*, "Sintering behaviour and characterisation of low-cost ceramic foams from coal gangue and waste quartz sand," *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 115, no. 7, pp. 377–383, 2016.

[15] H. Wang, R. Ji, L. Liu, Z. Zhang, Z. Li, and M. Zhu, "Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass," *Constr. Build. Mater.*, vol. 112, no. August 2018, pp. 398–405, 2016.

[16] Z. Li *et al.*, "Preparation and characterization of glass–ceramic foams with waste quartz sand and coal gangue in different proportions," *J. Porous Mater.*, vol. 23, no. 1, pp. 231–238, 2016.

Efficient Technology for the Fabrication of Ultra High Temperature Borides and Composites

Kübra Gürcan[1], Erhan Ayas[1]

[1]Eskisehir Technical University, Ikı Eylul Campus, Department of Material Science and Engineering, Eskisehir,Turkey

(kubragurcan@eskisehir.edu.tr)(erayas@eskisehir.edu.tr)

ABSTRACT

Reactive Spark Plasma Sintering (R-SPS) were achieved in this work for the fabrication of UHTC-borides MB_2 and SiC-reinforced composites MB_2-SiC (M=Zr, Hf, Ta) Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs) by using metal oxides (HfO_2, ZrO_2,Ta_2O_5) and amorphous boron/B_4C as starting powders. Both synthesis and densification processes were succesfully accomplished in a single SPS cycle with one/two step heating schedules. Using the fabricated monolithic borides and boride–20 vol%SiC composite were obtianed to relative densities of higher than 90%. The presence of SiC, density and hardness increased and the fracture behavior changed from intergranular to a mixed mode. Fracture toughness of composites was calculated as 5.42 ± 1.09, 4.12 ± 0.17 , 4.06 ± 0.11 MPa.$m^{1/2}$. For the HfB_2-SiC, ZrB_2-SiC and TaB_2-SiC samples which were significantly higher than that of the monolithic forms.

INTRODUCTION

The development of hypersonic/atmospheric re-entry vehicles, nuclear facilities and renewable energy increased the demand for materials, which will work under extremely high temperatures, oxidizing environments. Ultra High Temperature Ceramics (UHTC) based on transition metal borides, carbides and nitrides meets the better working conditions in terms of their ultra high melting temperature (<3000°C) and good thermo-physical properties [1-2]. Among the UHTC class, metal borides take more attention due to higher stability for above-mentioned conditions [2]. Besides considering the harsh environment on mentioned application areas, Silicon Carbide (SiC) is mostly added in different amounts as a secondary phase in order to improve oxidation resistance up to >1650°C.

A number of processes have been successfully reported for the synthesis of micron and nano sized boride powders such as solid-state carbo-thermal / boro-thermal reduction, mechanical alloying, self-propagation high temperature synthesis (SHS), hydrothermal synthesis and sol-gel process [3-6]. High covalent bonding, low self-diffusion coefficient and presence of oxygen impurities limits full densification of monolithic borides with conventional sintering techniques such as hot pressing and presureless sintering methods without additives. Recently Spark Plasma Sintering (SPS) was found to be the most favorable and popular technique for the sintering of materials that have such densification limitations. It obviously contributes to full densification, reduces the sintering temperature and time and improves the mechanical properties by heat generated by high-pulsed electric current.

In current study, synthesis and densification of borides from different boron sources by SPS was investigated. In the experiments as a boron source, amorphous boron (B) and boron carbide (B_4C) are introduced to metal oxide (HfO_2, ZrO_2 and Ta_2O_5) starting powder for the fabrication of monolitic forms and additionally SiC for the composite forms both in stoichiometric and/or excess amount in order to promote reactions during the synthesis. Phase and microstructural features of the samples were investigated extensively. In terms of the applied heating schedules it was found that both dense and a rigid porous structure with 3D channel type produced.

METHODS

Commercially available HfO_2 (ABCR-GmbH, Germany), ZrO_2 (Tosoh-TZ0, Japan), Ta_2O_5 (Entekno, Turkey) amorphous B powders (Pavezyum Inc., Turkey), B_4C (Alfa Aesar, USA) and SiC (H.C. Starck, UF-05 Grade, Germany) were used as starting materials. Specifically, reactants mixing or their mechanical activation by ball milling, for the case of Ta-based systems, were carried out according to following reactions for the preparing of monolitic borides:

$$3HfO_2 + 10B = 3HfB_2 + 2B_2O_{3(g)} \quad (1)$$

$$7ZrO_2 + 5B_4C = 7ZrB_2 + 3B_2O_{3(g)} + 5CO_{(g)} \quad (2)$$

$$3Ta_2O_5 + 22B = 6TaB_2 + 5B_2O_{3(g)} \quad (3)$$

The use of an excess of boron (>2,5%wt) source is required for the preparation of the diboride product to compensate the partial loss of this reactant during the occurrence of the synthesis reaction which has been extensively explained in reported studies [7-9] Formation of MB_2-SiC composites, SiC was added on the basis of targeting 20 vol% SiC of HfB_2-SiC and 25 vol% SiC of ZrB_2-SiC composite according to the reaction (1) and (2). Different from in-situ synthesis and sintering, as-synthesized TaB_2 and SiC were used in order to prepare TaB_2-20vol% SiC. The powders were planetary ball millled (Pulverisette, P6, Fritsch) for 45 min in isopropanol at a rotational speed of 300 rpm for the monolithic ceramics and 90 min in isopropanol at a rotational speed of 450 rpm for the composites. The slurry was then dried in a rotary evaporator and the powders were sieved under 250 μm to break up agglomerates. Mechano-chemical activation of Ta-based mixtures was carried out using the same mill apparatus with WC ball and jar. Powders blends of 7 g were loaded into the jar with the ball to powder ratio (BPR) of 10:1. 0.5 wt% stearic acid was added to powder blends as a process control agent to minimize cold welding of particles. Powder blends were milled for 3 hours. After milling, powders were sieved under 63 μm to break up agglomerates. The powders were then pelletized by dry pressing, followed by cold isostatic pressing under 300 MPa with a green density of ≈ 65% ρth. The pellets were heat-treated in an atmosphere controlled furnace (MSE-Furnace-ATM series) under Ar atmosphere (4 l/min) in a graphite crucible. Heat treatment was carried out at 1350°C and the specimens were held at the maximum synthesis temperature for an hour under 10^{-1} bar vacuum. Heating and cooling rate were 10°C/min and 20°C/min, respectively. After heat treatment process, the thermally treated pellets were immersed in the distilled hot water for 8 h to remove or residual boron-oxide related species. Immersed powders then filtered and dried in an oven at 60°C. Dried powders were crushed in an agate mortar and then sieved again under 63μm to break up agglomerates. Different from in-situ synthesis and sintering, as-synthesized TaB_2 and SiC were used in order to prepare TaB_2-20vol% SiC.

In-situ synthesis and fabrication of mixed powders was carried out under vacuum atmosphere in a SPS furnace (HPD- 50, FCT GmbH, Germany). The powders were put into a graphite die 20 mm in diameter isolated with a graphite foil to prevent the reaction between powders and die. The temperature was increased with a controlled electric pulsed current and measured on the graphite die surface with an optical pyrometer. In order to prevent carbon contamination, graphite foil was coated with h-BN.

The bulk densities were determined by using the Archimedes method after removing the surface layer from the SPS samples by grinding. For XRD analysis sintered samples were crushed and ground under 63 μm. Quantitative phase analysis was accomplished by using an X-ray diffractometer (Rigaku Rint2200 series) at a scan speed of 1 o/min. The polished and fractured surfaces of the samples were examined using a scanning electron microscope (Supra 50 VP, Zeiss-Germany) equipped with an EDX detector (Oxford Instruments, UK). The Vickers hardness (Hv10) from the polished surfaces of the sintered samples was measured using an

indenter (EMCOTest, M1C-Germany) with a load of 10 kg. The fracture toughness (K_{IC}) of the samples was evaluated from radial cracks formed during the indentation test [10].

RESULTS AND DISCUSSION

Heating Schedules of HfB_2, HfB_2-SiC and ZrB_2-SiC composites formations

As mentioned before the use of some excess of boron allows to synthesize pure hexagonal HfB_2 product, whereas residual HfO_2 was present in the end material synthesized when starting from stoichiometric reactants. After mixing of powders, samples were sintered at a maximum sintering temperature of 2050°C. The pressure was increased from 15 MPa to 60 MPa during the whole sintering process. The specimens were hold at the maximum sintering temperature for 30 min and applied heating rate was 50°C/min. According to the obtained results, HfO_2, B and SiC powder mixture was also sintered on same conditions. However, there was not obtained any sample due to the dissociation of the SiC and on the accelerated flow of Si metals outside the mold. For that reason, sintering was achieved at 1950°C and applied maximum pressure was 50 MPa for the formation of HfB_2-20vol%SiC composite. With a similar approach, ZrO_2-B_4C-SiC powder mixture was prepared and sintered in the same conditions for the formation of ZrB_2-25vol%SiC composite. The determination of the sintering conditions and the molar ratios of the powder mixtures are described in detail in our previous studies [9,11]. Results showed that, applied pressure has an important role the reaction kinetics and reacitons were carried out before the thermodynamical calculations. Calculated relative densities of HfB_2, HfB_2-SiC and ZrB_2-SiC composites are 94%, 96% and 93%, respectively. Fig. 1 shows the BSE-SEM images of polished surface taken from cross section of HfB_2, HfB_2-SiC and ZrB_2-SiC composites.

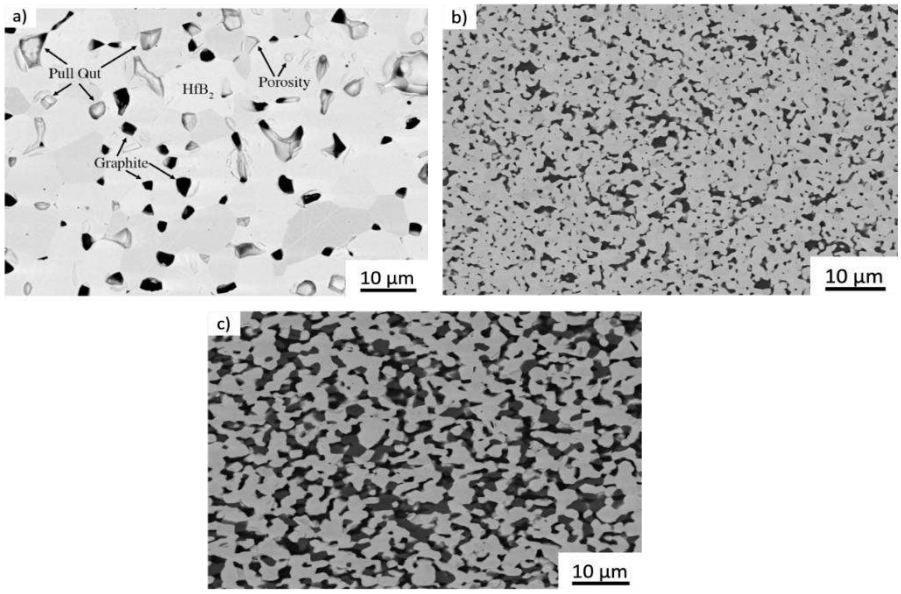


Fig. 1. BSE-SEM images of a)HfB_2 b) HfB_2-SiC and c) ZrB_2-SiC composites

In all figures white contrasted areas represents boride form (HfB_2 or ZrB_2), grey contrasted areas represent SiC (For the Fig 1.b and 1.c) and dark contrasted areas represents C phases as confirmed with EDX. C was formed due to the proximity of the sintered material to the graphite die and plungers. Aside from C-containing, pull out defects and residual porosity were observed in all microstructures due to the internal residual stresses, which are released during the cooling process. For the phase ananlysis, XRD analysis was achieved and their results showed that there was not observed any pattern than HfB_2, ZrB_2 and SiC, which were also given in our previous studies [9,11].

Formation of TaB_2 and TaB_2-SiC composites

TaB_2 powders were synthesized borothermal reduction of Ta_2O_5 according to the reaction 3. In the literature, obtaining of only boride form (HfB_2, ZrB_2, TiB_2, TaB_2, etc) from the borothermal reduction process requires higher temperatures >1500°C due to the formation of boron oxide phases which are eliminated very high temperatures due to the high vapor pressure of their gaseous forms [7-9,11]. In order to synthesis of TaB_2 at lower temperature, mechanochemical activation was applied with using high energy ball milling process. Ta_2O_5 and B powder mixture was milled 3 h with using WC jar and ball and heat treated at 1350°C for a 1 h under vacuum. Morfhology of heat treated TaB_2 powders are given in Fig.2.a. As-synthesized TaB_2 powders were sintered with and without 20%vol SiC at 1850°C by using SPS furnace. During the all process, 50 MPa uniaxial pressure was applied. The specimens were hold at the maximum sintering temperature for 10 min and applied heating rate was 100°C/min. BSE-SEM images of polished surface taken from cross section of TaB_2 and TaB_2-20vol%SiC are given in Fig 2.b and 2.c, respectively.

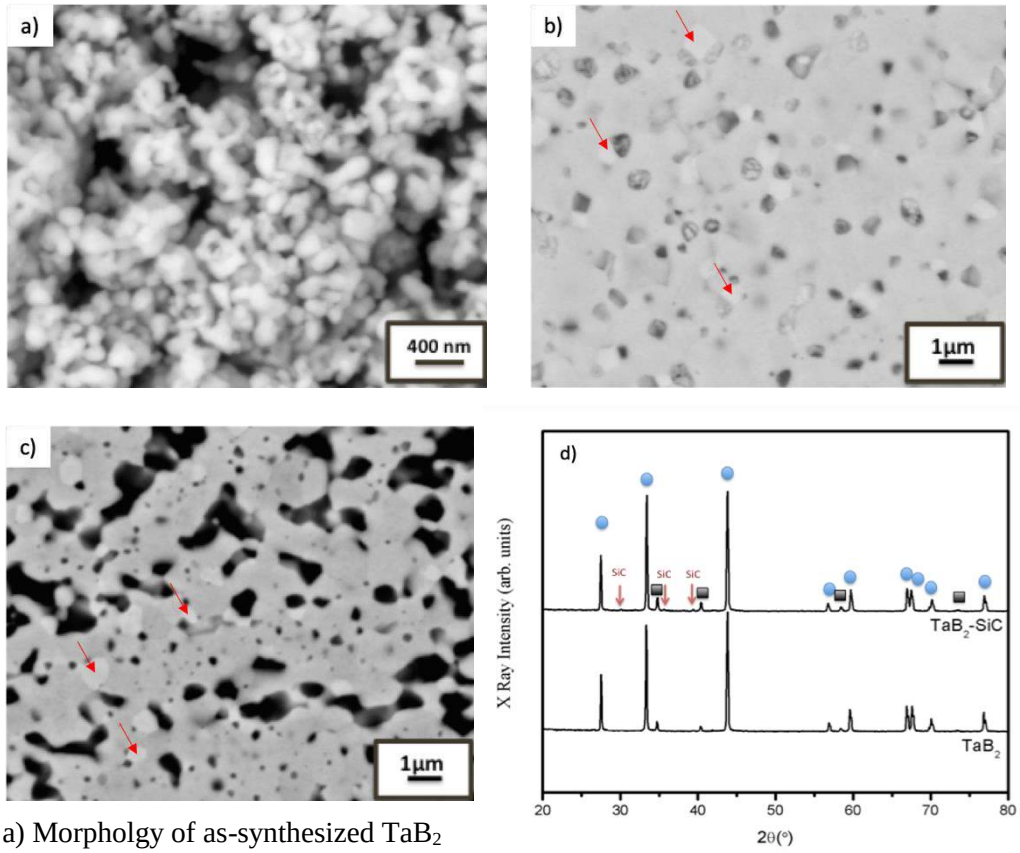


Fig.2. a) Morpholgy of as-synthesized TaB_2 powders, BSE-SEM images of a) TaB_2 b) TaB_2-20vol%SiC composites after SPS and d) XRD patterns of SPS'ed samples.

According to the Fig.2.a. TaB_2 powders were synthesized with the equiaxed shapes. Aglomeration was also observed and particle size of primary particles was calculated as approximately 200 nm. After the sintering at 1850°C, grain size of TaB_2 phases was not changed from the primary particles which was shown in Fig.2.b. Apart from TaB_2, TaC phases was also observed in the sintered samples which was shown in red arrows. Formation of TaC phases is related with the C diffusion from the graphite mold during the synthesis. Calculated relative density of TaB_2 and TaB_2-SiC composites are 90% and 95%, respectively. Considering the XRD patterns of sintered TaB_2 and TaB_2-SiC composites, TaB_2 was the major phases for both specimens which is shown with blue circles. Apart from the TaB_2 patterns, TaC (black squares) and SiC patterns were also observed.

Mechanical properties of all sintered specimens

Hardness and fracture toughness of sintered all samples were determined by Vicker indentation tests(HV_{10}). Calculated hardness and fracture toughness of sintered samples were given in Table 1.

Table 1. Calculated hardness and fracture toughness of SPS'ed samples

Calculated hardness values were lower compared with the reported values for the monolithic ceramics [4,12]. On the other hand hardness values are increased with the addition of SiC. Low hardness values can be attributed to the relative density and microstructural features. Another reason that might be contributed to the lower hardness values is the SPS conditions. As mentioned before, applied uniaxial pressure and high heating and cooling rates during the formation process is thought to cause internal stresses. It is found that thermal mismatch on the anistropic materials (HfB_2, ZrB_2, B_4C, Al_2O_3, etc.) would lead to the formation of microstructural defects like pull outs, microcracks, causing a reduction of hardness.

Samples	**Hardness (HV_{10}) (GPa)**	**F. Toughness (K_{ic}) ($MPa.m^{1/2}$)**
HfB_2	11.59 ± 0.62	3.12 ± 0.17
HfB_2-SiC	14.30 ± 0.31	5.42 ± 1.09
ZrB_2-SiC	17.55 ± 0.05	4.12 ± 0.17
TaB_2	15.89 ± 0.25	3.17 ± 0.04
TaB_2-SiC	19.38 ± 0.55	4.06 ± 0.11

Fracture toughness values of all samples were similar and/or higher than compared with the reported values. With the addition of the SiC, fracture toughness was also increased due to the changing fracture mode. Comparative crack paths induced during the Vicker indentation of the TaB_2, HfB_2,TaB_2-SiC and HfB_2-SiC samples are given in Fig. 3.

For the monolithic borides, crack propagation was transgranular and no crack deflection was observed as a result a low fracture toughness values This brittle behaviour was a consequence of a strong bonding between the boride grains. On the other hand for the sample SiC reinforced borides, the fracture toughness increased, which could be inspired by a weak bonding of the interfaces of the grains. Fracture mode was chaged to transgranular to mixed mode. Different from the TaB_2-SiC ceramics, crack deflection was observed for the HfB_2-SiC ceramics which is the main toughnening mechanism for this composite.

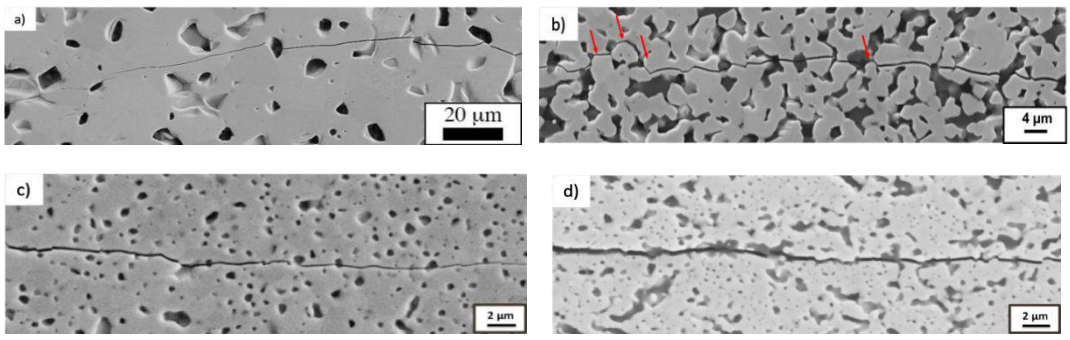


Fig. 3. Comparative crack paths induced during the Vicker indentation of the sample a)HfB_2 b) HfB_2-SiC c) TaB_2 and d)TaB_2-SiC

CONCLUSIONS

Different from the relevant literature, UHTC-borides and composites were produced by reactive-SPS method based on the borothermal reduction of metallic oxides. The results of formation processes have shown that applied uniaxial pressure and mechanically activation process (for TaB_2 production) during the synthesis have initiated acceleration of formation kinetics and confirm to decrease formation temperature compared with thermodynamic calculations. In terms of mechanical properties, obtained hardness values were found to low compared with relevant literature. With the addition of SiC hardness of samples was increased due to the increasing density. The same result was also observed fracture toughness values. With the addition of SiC, fracture mode was changed to transgranular to mixed mode and fracture toughness of samples was enhanced.

ACKNOWLEDGEMENTS

These studies were supported by Anadolu University Research Fund with Grant no: 1505F506 and 1501F020. The authors would like to thank to Burcu Yılmaz, İbrahim Saçkan and Ezgi İnci for the contributions.

REFERENCES

[1] Levine S.R., Opila E.J., Halbig M.C., Kiser J.D., Singh M, Salem J.A., Evaluation of Ultra-High temperature ceramics for aeropropulsion use. J Am Ceram Soc. 22[14-15] 2757-2767, 2002.

[2] Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Refractory Diborides of zirconium and hafnium. J Am Ceram Soc. 90 [5]:1347-1364, 2007.

[3] Ni D.W., Zhang G.J., Kan Y.M., Wang P.L., Synthesis of monodispersed fine hafnium diboride powders using carbo/borothermal reduction of hafnium dioxide. J Am Ceram Soc 91 2709–2712, 2008.

[4] Zhang X. Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Synthesis, densification, and mechanical properties of TaB_2, Mat. Letters 62 4251-4253, 2008.

[5] Wang H., Lee S.H., Kim H.D., Oh H.C., Synthesis of ultrafine hafnium diboride powders using solution-based processing and spark plasma sintering. Int J Appl Ceram Technol.; 11 359–363, 2014.

[6] Hu, C.F., Sakka, Y., Uchikoshi, T., Suzuki, T.S., Jang, B.K., Grasso, S. et al., Synthesis, microstructure and mechanical properties of ZrB_2 ceramic prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, Key Eng. Mater. 165 (8) 434–435, 2010.

[7] Ran, S., Biest, O.V., Vleugels, J., ZrB_2 Powder synthesis by borothermal reduction, J. Am. Ceram. Soc. 93 (6) 1586–1590, 2010.

[8] Guo, W.M., Zhang, G.J., You, Y., Wu, S.H., Lin, H.T., TiB_2 Powders synthesis by borothermal reduction in TiO_2 under vacuum, J. Am. Ceram. Soc. 97 (5) 1359–1362, 2014.

[9] Gürcan, K., Ayas, E., In-situ synthesis and densification of HfB_2 ceramics by the spark plasma sintering technique, Ceram. Int., 43 3547-3555, 2017.

[10] Evans, A.G., Charles, E.A., Fracture toughness determination by indentation, J. Am. Ceram. Soc. 59 371–372, 1976.

[11] Gürcan, K., Yılmaz, B., Ayas, E. Densification and properties of in-situ synthesized ZrB_2-SiC composities from ZrO_2, B_4C and SiC system, J. Ceram. Process. Research. 18 1-5, 2017.

[12] Solvas, E.Z., Jayaseelan, D.D., Lin, H.T., Brown, P., Lee, W.E., Mechanical properties of ZrB_2- and HfB_2-based ultra high temperature ceramics fabricated by spark plasma sinterinh, J. Eur. Ceram. Soc. 33 1373–1386, 2013.

Bor Nitrür Nanotabaka (BNNT) Katkılı Poli(laktik asit) Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Murat BALCI, Hande ÇELEBİ

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İki Eylül Kampüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26555 Tepebaşı/ESKİŞEHİR

(muratbalci@eskisehir.edu.tr) (handed@eskisehir.edu.tr)

ÖZET

Elektronik cihazların sürekli olarak küçülmesi ve güç yoğunluklarının artması ile cihazlarda hızlı bir şekilde biriken termal yük daha hızlı ve etkili ısı dağılımı gerektirmektedir. Bu nedenle, ısıl iletkenliğe sahip malzemelerin elektronik cihazlarda kullanımı önem kazanmaktadır. Bu çalışma, bor nitrür nanotabakalarının (BNNT) ilavesinin polilaktik asit (PLA) matrisinin termal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için yapılmıştır. Bor nitrür üstün termal iletkenliği ve mekanik özellikleri nedeniyle, polimerler için potansiyel bir inorganik katkı maddesidir. Bu çalışmada, ağırlıkça % 0-10 oranında BNNT içeren polilaktik asit (PLA) numuneleri çözelti dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. Kompozitlerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin termal ve mekanik özelliklerini karakterize etmek için termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) analizleri ve çekme testleri yapılmıştır. Düşük miktarda BNNT kullanımı ile polimer matrisin çekme dayanımı ve modülünün iyileştiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Polilaktik asit, Bor nitrür nanotabaka, Kompozit, Termal ve Mekanik özellikler

ABSTRACT

The rapidly increased thermal load as a result of the continuous down-scaling of electronic devices and increase in power densities require faster and more effective heat dissipation. Therefore the thermal conductivity of materials has attracted much attention in modern electronics. This work has been carried out to study the effect of addition of boron nitride nanosheets (BNNSs) on the thermal and mechanical properties of a polylactic acid (PLA) matrix. Boron nitride appears to be a potential additive inorganic material for polymers due to its superior thermal conductivity and mechanical properties. In the present study, polylactic acid (PLA) samples containing 0-10 wt% boron nitride (BNNS) were prepared by solvent casting method. The morphologies of composites were studied using scanning electron microscopy (SEM). Thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses and tensile tests were carried out to characterize the thermal and mechanical properties of the prepared composites. It was observed that addition of BNNS at a low content improved the tensile strength and modulus of the polymer matrix.

Keywords: Polylactic acid, Boron nitride nanosheet, Composite, Thermal and Mechanical properties

GİRİŞ

Son yıllarda, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen sürdürülebilir ve çevre dostu polimerik malzemelere olan talep hızla artmaktadır. Biyopolimerler petrol bazlı sentetik polimerlere bir alternatif olarak görülmektedir. Bilinen çeşitli biyopolimerler arasında, polilaktik asit (PLA) özel bir önem kazanmış ve biyobozunurluk, biyouyumluluk ve yenilenebilirlik özellikleri ile ilgi çekmektedir. PLA nişasta, şeker kamışı, selüloz vb. gibi buğday, mısır ve şeker bazlı kaynaklardan elde edilen termoplastik alifatik bir polyesterdir. Yüksek mukavemet, modulus, biyouyumluluk, ısı direnci, düşük toksisite, şeffaflık, iyi bariyer özellikleri ve işlenebilirlik özelliklerine sahiptir. İdrar kesesi, ilaç taşıyıcı sistemler, gözenekli ağlar, implantlar gibi birçok tıbbi alanda, ayrıca otomotiv ve ambalaj uygulamalarında kullanılmaktadır [1,2,3].

Bununla birlikte PLA, zayıf termal kararlılığı, sertliği, içsel kırılganlığı, düşük kristallenme hızı gibi dezavantajlara sahiptir [4]. PLA'nın özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla çeşitli dolgu maddelerinin ilave edilerek kompozitler hazırlanması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Literatürde, nanokil, selüloz nanokristaller, doğal lifler, karbon nanotüpler, grafen nanotabaka takviyelerinin katılması ile PLA'nın özelliklerinin iyileştiği görülmektedir [5].

Bor Nitrür (BN), üstün termal iletkenliği ve mekanik özellikleri nedeniyle, polimerler için potansiyel bir katkı malzemesidir. Bor nitrür nanotabakalarının, yüksek ısıl iletkenlik (~2000 W/mK), adsorpsiyon yeteneği, yüksek mekanik mukavemet, termal ve kimyasal stabilite ve yüksek oksidasyon gibi farklı özellikleri bulunmaktadır. Termal iletken BNNT'lerin polimer matrislere katılması, polimer nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin yanı sıra termal iletkenliğini de arttırmaktadır [6].

Elektronik cihazların sürekli olarak küçülmesi ve güç yoğunluklarının artması ile cihazlarda hızlı bir şekilde biriken termal yük daha hızlı ve etkili ısı dağılımı gerektirmektedir. Elektronik bir cihazın güvenilirliği, çalışma sıcaklığına üssel bağımlılık gösterir ve bu nedenle sıcaklıktaki küçük bir artış, kullanım ömründe önemli bir azalmaya neden olabilir [7,8]. Örneğin, güneş pilleri, baskılı devre kartları, giyilebilir cihazlar ve esnek ekranlar gibi ince elektronik cihazlar, yeni nesil yüksek güçlü yoğunluklu elektronik cihazların geliştirilmesiyle iyi bir termal yayılım gerektirmektedir [8,9]. Isıl arayüzey malzemeleri, ısı aktarımı olan iki bileşen arasına konularak ısıl iletkenliği arttırmak için kullanılırlar. Bu malzemelerde en önemli pazar elektronik endüstrisidir. Örneğin ısı alıcılar ile baskılı devre kartları veya işlemciler arasında kullanılmaktadırlar. Bu bileşenler arasındaki temas yüzeyi düzgün olmadığı durumda, yüzeydeki pürüzler ve hava boşlukları ısıl direnç yaratarak ısının iletimini engellemektedir. Bu nedenle termal iletkenliği ve mekanik özellikleri yüksek ve hafif polimer kompozitler bu alanda kulanım için en uygun malzemelerdir.

Bu çalışmada, bor nitrür nanotabakalar polilaktik asit matris içerisine farklı derişimlerde eklenerek, PLA'nın termal ve mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. BNNT'nin, polilaktik asit (PLA) içinde bir katkı maddesi olarak kullanılması PLA'nın özelliklerini geliştirerek, cihazlarda ısıl ara yüzey malzemesi olarak kullanımı için daha uygun hale getirmesi öngörülmektedir.

YÖNTEMLER

Bor Nitrür (BN) Nanotabakalarının Ayrılması

Bor nitrür (BN) dimetil formamid (DMF) içerisinde yaklaşık 6 saat süre ile ultrasonikatör kullanılarak karıştırılmıştır. Tabakalara ayrılmamış BN partiküllerini ayırmak için 6000 rpm'de 10 dk santrifüj yapılmış, santrifüj işleminden sonra filtreden geçirilerek saf su ile yıkanmış ve bir gün süreyle 60°C'de etüvde kurutulmuştur.

PLA/BNNT Filmlerin Hazırlanması

Polimer kompozit eldesinde çözelti dökme yöntemi kullanılmıştır. Saf PLA filmlerin hazırlanması için PLA kloroform içerisinde 60ºC'de 2 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözdürülmüştür. Kompozit filmlerin hazırlanmasında kloroformda karıştırılmış BNNT yine kloroformda çözdürülmüş PLA içerisine eklenerek karıştırılmıştır. Hazırlanan karışımlar cam petrilere dökülerek çeker ocak altında 48 saat kuruması beklenmiştir. Hazırlanan filmlerin kompozisyonları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. PLA/BNNT Kompozit Filmlerin Kompozisyonları

Numune	BNNT (%kütlece)
PLA	0
PLA/BNNT	1/ 2,5 /5 / 10

Filmlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan saf PLA ve kompozit numunelerin yüzey morfolojileri Carl Zeiss Ultra Plus alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir. Yüzey morfolojileri incelenmeden önce numuneler AGAR sputter kaplama cihazında 40 saniye paladyumla kaplanmıştır. Numunelerden farklı büyütme oranlarında, 5 kV voltaj altında görüntüler alınmıştır. Polilaktik asit (PLA) ve kompozitlerinden oluşan numunelerin fonksiyonel gruplarını inceleyebilmek ve BNNT katkısının etkisini gözlemleyebilmek amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. Analizler Bruker Tensor 27 serisi FTIR-ATR kullanılarak 4000-600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 64 kez taranarak yapılmıştır. Numunelerin mekanik ölçümleri Instron 5944 çekme testi cihazı kullanılarak yapılmıştır. 5 mm/dakika çekme hızıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir. ISO 527-5A standartlarında her bir kompozisyon için en az 5 numune ile ölçüm yapılarak bunların ortalamaları alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır. PLA ve kompozit numunelerin ısıl bozunma sıcaklıkları TGA Q500- TA cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Analizler azot atmosferinde gerçekleştirilmiş olup, oda sıcaklığından 600ºC'ye kadar 10ºC/dk ısıtma hızıyla yapılmıştır. DSC analizleri, DSC Q2000 – TA cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler azot atmosferinde ısıtma-soğutma-ısıtma-soğutma şeklinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizlerinde oda sıcaklığından 10ºC/dk ısıtma hızıyla 210ºC'ye kadar çıkılıp burada 5 dakika bekletildikten sonra aynı hızla 30 ºC'ye inilip bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilip sonra yine 10ºC/dk ısıtma hızıyla 210ºC'ye çıkılmıştır. Filmlerin kristalinite değerleri eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

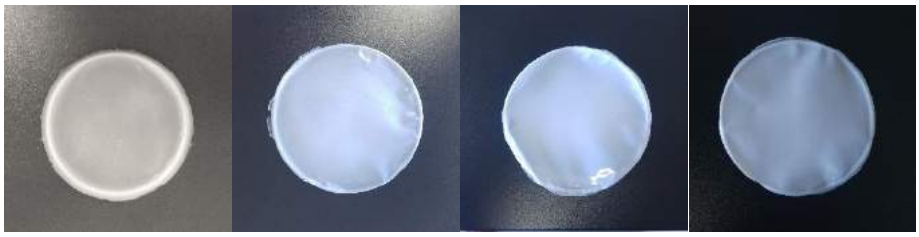
$$\%\text{kristalinite, } X_c = \frac{\Delta Hm}{\Delta Hf} * \frac{1}{w} * 100\% \quad (1)$$

Bu eşitlikte X_c kristalinite derecesi, ΔH_m numunenin erime entalpisi, ΔH_f 100% kristalin PLA'nın entalpisi olup 93 J/g kabul edilmektedir [3]. w ise PLA'nın kompozit içerisindeki ağırlıkça % oranıdır [10].

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hazırlanan kompozit filmler

Şekil 1'de fotoğrafları verilen PLA ve PLA/BNNT kompozit filmlerin yüzeylerinin pürüzsüz olduğu, yüzeyde çatlak ve kabarcıklar olmadığı görülmektedir.

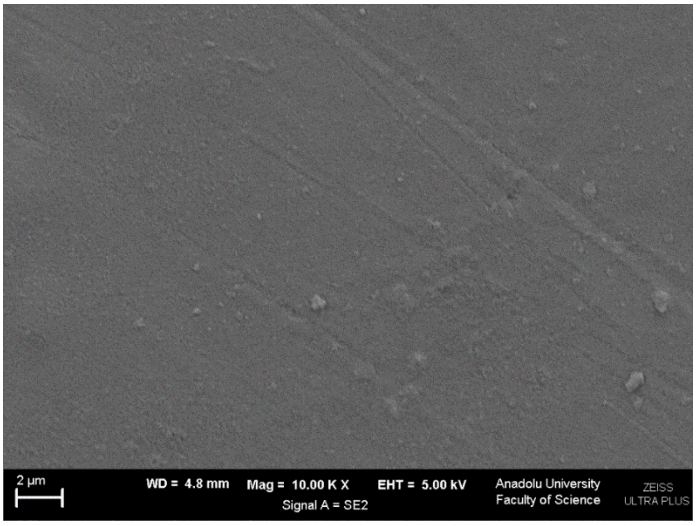


(a) (b) (c) (d)

Şekil 1. Hazırlanan filmler, (a) PLA/BNNT1 (b) PLA/BNNT2,5 (c) PLA/BN5 (d)PLA/BNNT10

Morfolojik Özellikleri

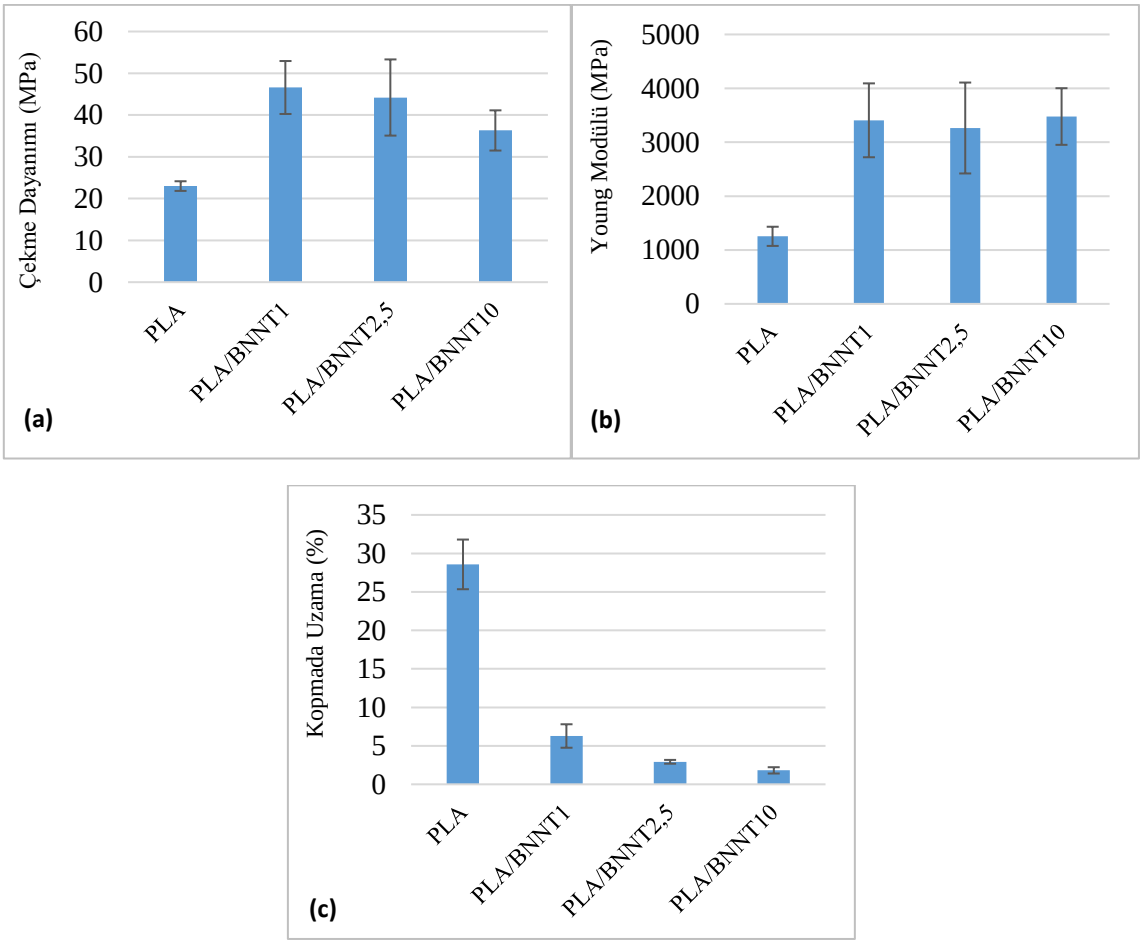
Şekil 2, PLA ve PLA/BNNT kompozitinin SEM mikrografını göstermektedir. PLA matrisi içerisinde homojen dağılımlı BNNT'ları görülmektedir.



Şekil 2. PLA/BNNT5 örneği SEM mikrografı

Çekme Testi

Çekme testi analizleri ile örneklerin çekme dayanımları, Young modülleri ve kopma noktasındaki uzama değerleri incelenmiştir (Tablo 2). Hazırlanan kompozitlerin çekme dayanımı, kopmada uzama ve Young modülü grafikleri Şekil 3'de verilmiştir. PLA'nın çekme dayanımı ve kopmada uzama değerleri sırasıyla 23 MPa ve %28,57 olarak ölçülmüştür. BNNT ilave edilmiş kompozitler, PLA'ya kıyasla çekme dayanımlarında bir artış göstermiştir. PLA/BNNT filmlerinin çekme dayanımındaki artış, BNNT ve PLA arasında iyi bir etkileşim olduğunu göstermektedir. PLA/BNNT1 ve PLA/BNNT2,5 filmleri için çekme dayanımı en yüksek değerdedir. BNNT derişimi arttıkça çekme dayanımında düşüş olduğu; ancak bu değerin hala saf PLA'ya kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Yüksek BNNT derişimleri için çekme dayanımlarındaki düşüş, çatlaklara neden olan ve dolayısıyla PLA ve BNNT arasında gerilme transferini azaltan, kompozit filmlerin homojen olmamasına yol açan topaklanmalardan kaynaklanıyor olabilir [11]. Saf PLA'ya kıyasla tüm BNNT katkılı kompozitler için kopmada uzamada değerlerinde bir azalma olduğu ve BNNT ilave edilmiş tüm kompozitlerin Young modüllerinin saf PLA'dan daha yüksek olduğu da görülmüştür. Bu beklenen bir sonuçtur.



Şekil 3. Hazırlanan kompozitlerin (a) çekme dayanımı (MPa), (b) Young modülü (MPa) ve (c) kopmada uzama (%) değerleri

Tablo 2. PLA ve kompozit filmlerin mekanik özellikleri

Numuneler	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)	Kopmada Uzama (%)
PLA	23	1253,581	28,57
PLA/BNNT1	46,6	3406,792	6,276
PLA/BNNT2,5	44,2	3263,776	2,925
PLA/BNNT10	36,32	3477,003	1,812

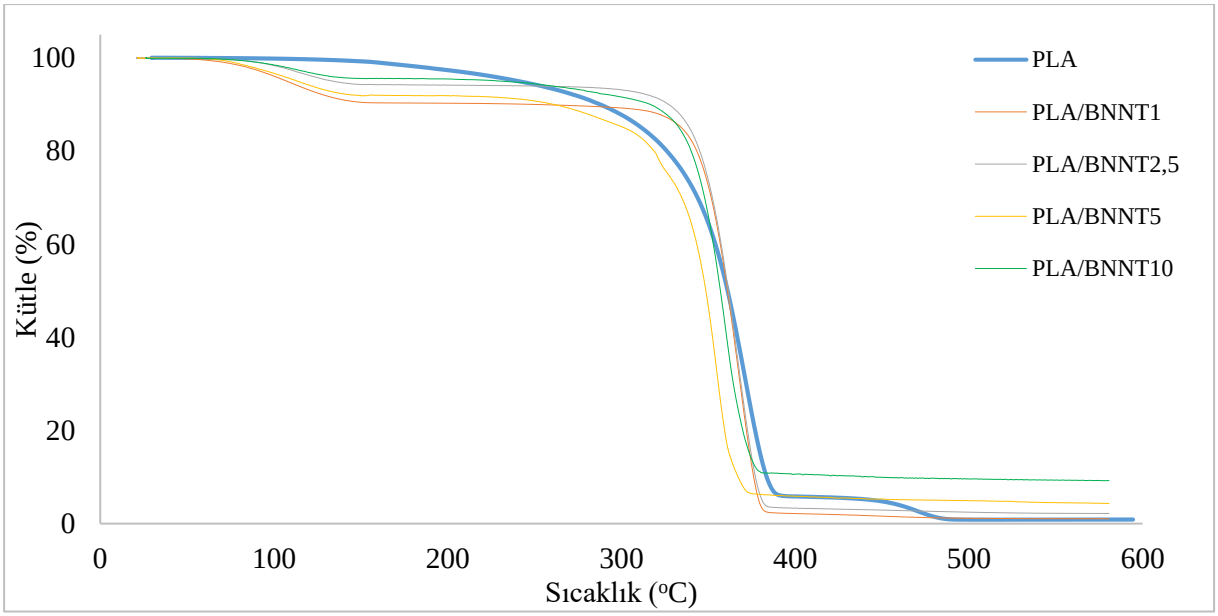
Termal Analizler

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Tablo 3'de saf PLA ve kompozitler için ilk kütle kaybının gözlendiği sıcaklık (T_{onset}) ve kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık (T_{max}) sonuçları verilmiştir. PLA ve kompozitlerin termogramları, Şekil 4'de sunulmuştur. PLA'nın başlangıçtaki bozunma sıcaklığı 323°C'dır. BNNT'nin PLA matrisine ilave edilmesi ile T_{onset} değerlerinde artış gözlenmiştir. PLA/BNNT kompozitlerinin yüksek bozunma sıcaklığı, PLA'ya kıyasla kompozitlerin termal stabilitesinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 3. PLA ve kompozitler için TGA verileri

Numune	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)
PLA	323	351
PLA/BNNT1	339	356
PLA/BNNT2,5	346	366
PLA/BNNT5	336	354
PLA/BNNT10	343	360



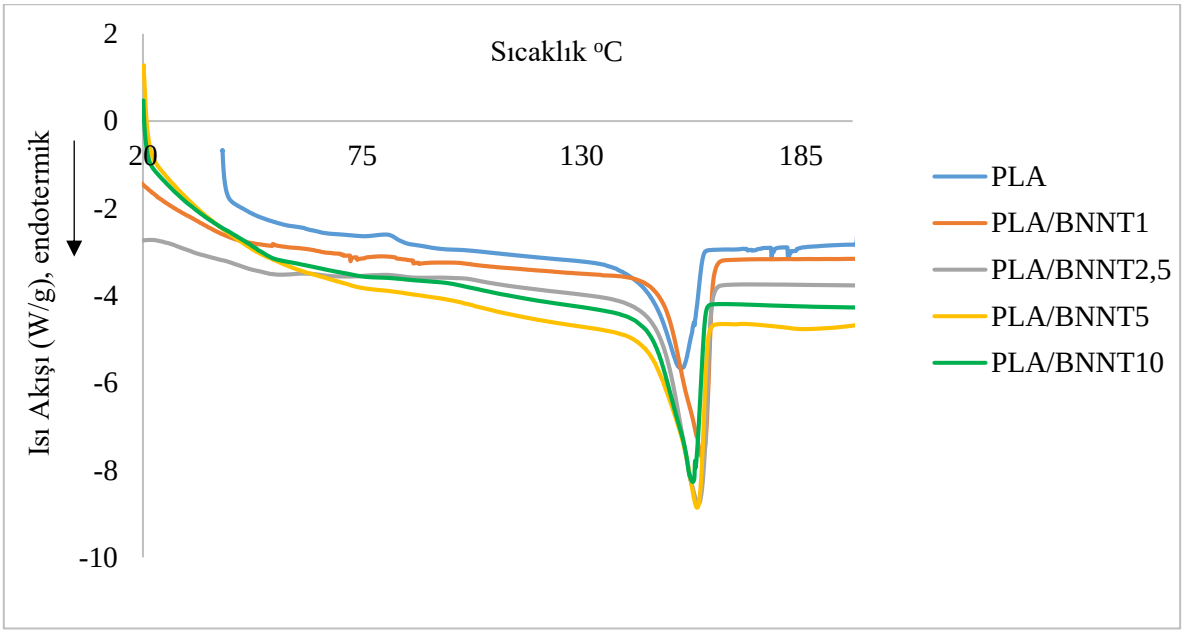
Şekil 4. PLA ve kompozitlerin termogramları

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

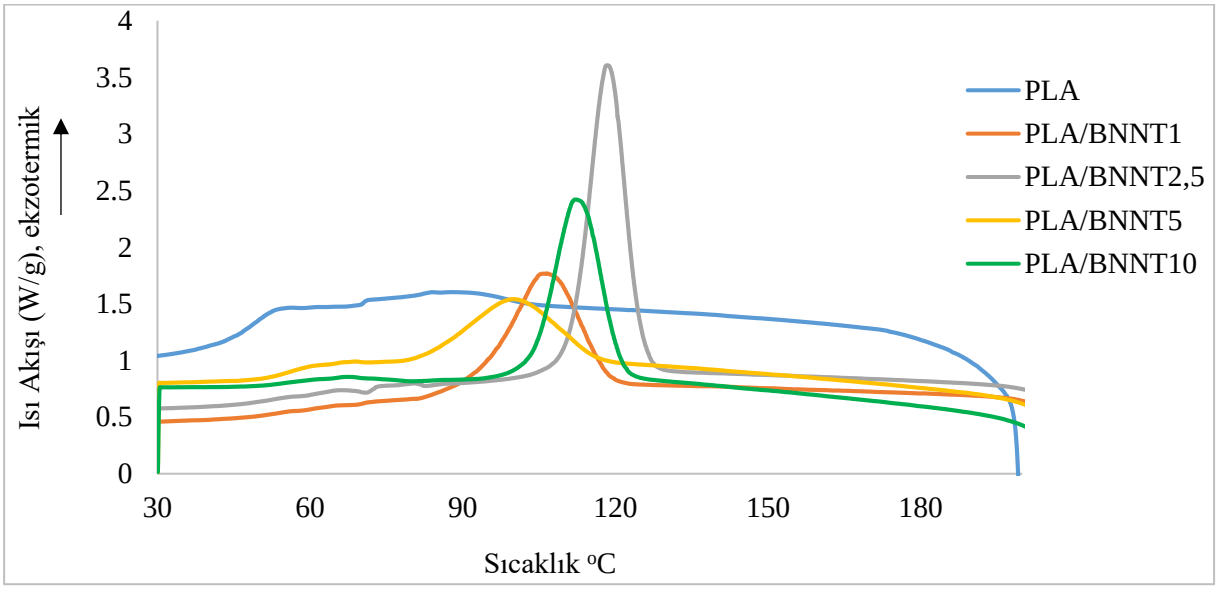
Filmlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_e) ve erime entalpisi (ΔH_m) ikinci ısıtma eğrilerinden belirlenmiş ve buna bağlı olarak kristalinite değerleri hesaplanmıştır. Soğutma döngüsünde ise kristallenme sıcaklıklığı (T_c) belirlenmiştir. Saf PLA ve hazırlanan kompozit malzemelere ait DSC sonuçları Tablo 4 ve DSC grafikleri Şekil 5 ve 6'da gösterilmiştir. Saf PLA'ya ait camsı geçiş sıcaklığı 50 ºC, erime sıcaklığı 156ºC olarak ölçülmüştür. PLA soğutma bölgesinde kristalleşme piki göstermemiştir [12].

Tablo 4. PLA ve PLA Kompozit numunelerinin DSC verileri

Numune	T_g (ºC)	T_e (ºC)	ΔH_m (ºC)	T_c (ºC)	Kristalinite (%)
PLA	50	156	25	-	27
PLA/BNNT1	56	160	27	106	29
PLA/BNNT2,5	55	160	29	118	32
PLA/BNNT5	57	160	34	100	38
PLA/BN10	55	160	36	112	43



Şekil 5. PLA ve kompozitlerin DSC 2. ısıtma diyagramı

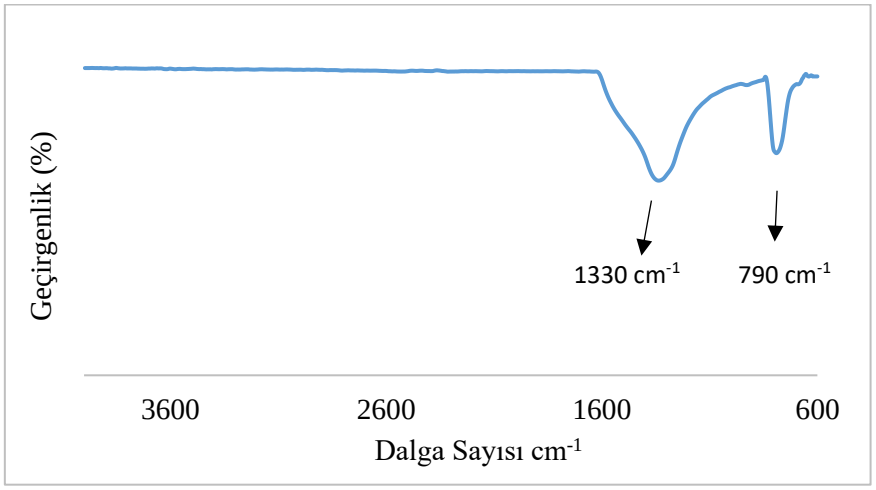


Şekil 6. PLA ve kompozitlerin DSC soğutma diyagramı

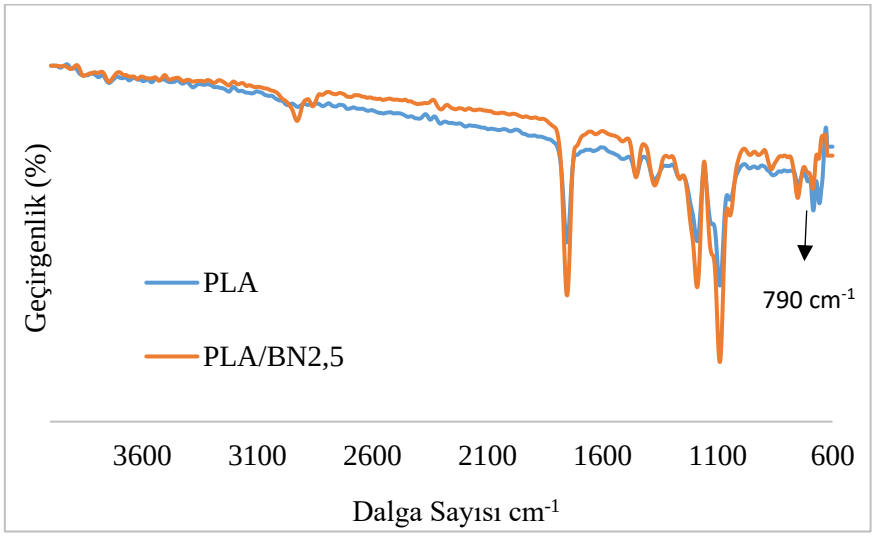
Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR)

Şekil 7'de verilen BNNT'ye ait FTIR spektrumu incelendiğinde geniş olan 1330 cm^{-1} bandı sp^2 bağ yapısına sahip h-BN'nin düzlem içi B-N gerilme titreşimini, keskin olan 790 cm^{-1} bandı düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimini göstermektedir [13].

BNNT'nin PLA'nın kimyasal yapısına etkisini görmek amacıyla yapılan FTIR analizleri Şekil 8'de verilmiştir. PLA spektrumu 3648 cm^{-1} 'de C=O overtone gerilmesi gösterir [14]. Karbonil grubu gerilmesinden dolayı 1754 cm^{-1}'de güçlü bir pik olan C=O gerilmesi görülmektedir [13]. 1754 cm^{-1}'deki C=O ve 1130-1046 cm^{-1}'deki O-C=O bağları ester bağlarının karakteristik pikleridir. 2924 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1} 'de CH_3 gerilmeleri gözlenmektedir [14].



Şekil 7. BNNT'ye ait FTIR spektrumu



Şekil 8. Saf PLA ve PLA/BNNT2,5 örneklerinin FTIR spektrumları

SONUÇLAR

Bu çalışmada, PLA ve PLA/BNNT kompozit filmler çözelti dökme yöntemi ile başarıyla hazırlanmıştır. BNNT derişiminin kompozit filmlerin morfolojik, mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. BNNT katkılı kompozitlerin çekme dayanımlarında artış görülmüştür. Ancak daha yüksek BNNT derişimlerinde çekme dayanımlarında azalma gözlemlenmiştir. Bunun sebebi BNNT'nin polimer matrisi içerisindeki aglomerasyonundan kaynaklanıyor olabilir. Kompozitler için saf PLA'ya kıyasla bozunma sıcaklıklarında yükselme kaydedilmiştir, bu da PLA'ya kıyasla PLA/BNNT kompozitlerinin termal kararlılığının daha yüksek olduğunu göstermektedir. BNNT'nin PLA'ya eklenmesi saf polimerin T_g sıcaklığını arttırmış, kimyasal yapısında herhangi bir değişikliğe yol açmamıştır.

KAYNAKLAR

[1] Jiang, J., Su, L., Zhang, K., Wu, G., Rubber-toughened PLA blends with low thermal expansion, J. Appl. Polym. Sci., 128, 3993-4000, 2010

[2] Dogan, S.K., Reyes, E.A., Rastogi, S., Ozkoc, G., Reactive compatibilization of PLA/TPU blends with a diisocyanate, J. Appl. Polym. Sci., 131, 2014

[3] Ljungberg, N., Wessle, B., Preparation and properties of plasticized poly (lactic acid) films Biomacromolecules, 6, 1789–1796, 2005

[4] Abay, A. K., Gebeyehu, M. B., Lin, H. K., Lin, P. C., Lee, J. Y., Wu, C. M., Murakami, R. I., Chiang, T. C., Preparation and characterization of poly(lactic acid)/recycled polypropylene blends with and without the coupling agent, n-(6-aminohexyl)aminomethyltriethoxysilane, J. Polym. Res., 23, 1-12, 2016.

[5] Bindhu, B., Renisha, R., Roberts, L., Varghese, T., O., Boron nitride reinforced polylactic acid composites film for packaging: preparation and properties, Polymer Testing, 66, 172-77, 2018.

[6] Chen, J., Lei, W., Li, J., Liu, D., Tang, B., Wang, X., Zhang, J., Enhancing the thermal and mechanical properties of polyvinyl alcohol (pva) with boron nitride nanosheets and cellulose nanocrystal, Polymer, 148, 101-08, 2018.

[7] Cho, H.B., Nakayama, T., Suematsu, H., Suzuki, T., Jiang, W., Niihara, K., E. Song, Eom, N.S.A., Kim, S., Choa, Y.-H., Insulating polymer nanocomposites with high-thermal-conduction routes via linear densely packed boron nitride nanosheets, Compos. Sci. Technol., 129, 205-213, 2016.

[8] Burger, N., Laachachi, A., Ferriol, M., Lutz M., Toniazzo, V., Ruch, D., Review of thermal conductivity in composites: mechanisms, parameters and theory, Prog. Polym. Sci, 61, 1-28, 2016.

[9] Cui, X., Ding, P., Zhuang, N., Shi, L., Song, N., Tang, S., Thermal conductive and mechanical properties of polymeric composites based on solution-exfoliated boron nitride and graphene nanosheets: a morphology-promoted synergistic effect, ACS Appl. Mater. Inter., 7, 19068-19075, 2015.

[10] Khoo, R. Z., Ismail, H., & Chow, W. S., Thermal and morphological properties of poly (lactic acid)/nanocellulose nanocomposites, Procedia Chem, 19, 788-794, 2016.

[11] S. M, S.K.N. Aswini, K. Mohapatra, Dynamic and mechanical thermal properties of polylactic silicate nano composites, J. Thermoplast. Compos. Mater. 27, 699-716, 2014.

[12] Y.-B. Luo, W.-D. Li, X.-L. Wang, D.-Y. Xu, Y.-Z. Wang, Preparation and properties of nanocomposites based on poly(lactic acid) and functionalized TiO_2, Acta Mater., 57, 3182-3191, 2009.

[13] Erbetta, C. D. A. C., Alves, R. J., Resende, J. M., de Souza Freitas, R. F., & de Sousa, R. G., Synthesis and characterization of poly (D, L-lactide-coglycolide) copolymer, Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 3, 208-225, 2012.

[14] Orozco, V. H., Brostow, W., Chonkaew, W., & Lopez, B. L., Preparation and characterization of poly (lactic acid)-g-maleic anhydride+starch blends. In macromolecular symposia, Eds.; WILEY-VCH Verlag, pp. 69-80, 2009.

B_4C Partikül Takviyeli Magnezyum Metal Matrisli Kompozit Malzemelerinin Toz Metalurjik Yöntem ile Üretimi ve Karakterizasyonu

Aykan Akbaş, Mustafa Çöl, Rıdvan Yamanoğlu

Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü KOCAELİ

(aykan.akbas@gmail.com), (mcol@kocaeli.edu.tr), (ryamanoglu@kocaeli.edu.tr)

ÖZET

Magnezyum metal matrisli kompozitler (MMK) ağırlıkça %1, %3, %5 oranında B_4C partikülleri içeren toz karışımları vakum altında sıcak pres ile sinterlenerek P/M teknikleriyle üretilmiş ve incelenmiştir. B_4C takviyesinin kompozit malzemenin aşınma dayanımına etkisini incelemek amacıyla oda sıcaklığında kuru ortamda pin on disk ile aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin aşınma yüzeyleri ve mikroyapıları EDX ataçmanlı SEM ile incelenerek karakterize edilmiştir. Farklı oranlarda B_4C partikülleri içeren numunelerde sertlik ölçümleri yapılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

ABSTRACT

Magnesium metal matrix composites (MMCs) reinforced with various weight percent of %1, %3, %5 of B_4C particulates were fabricated by powder Metallurgy (P/M) techniques and then were examined. To investigate the effect of abrasion strength at room temperature, the sintered MMC were subjected to wear test at dry environment with pin-on-disc system. Wear surface and microstructure of samples were investigated and characterized by SEM attached with EDX. Hardness test applied to MMC samples containing different weight percent B_4C particles and the results obtained have comparatively been examined.

GİRİŞ

Magnezyum alaşımları ve kompozitleri düşük yoğunluk, yüksek mukavemet, mükemmel işlenebilme ve dökülebilme, yüksek eylemsizlik ve sönümleme kapasitesi, yüksek elastikiyet kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı başta Otomotiv olmak üzere Uzay ve Havacılık, Elektronik sanayinde, uygulama alanı bulabilmektedir **[1-3]**. Metal matrisli kompozitler (MMK) gelecek vaat eden bir takım özelliklerinden dolayı bilim insanlarının daima ilgisini çekmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, geleneksel metallerin dışında, Magnezyum esaslı metal matrisli kompozitlerin göstermiş olduğu düşük yoğunluk, yüksek eylemsizlik, yüksek mukavement, yüksek aşınma direnci **[4-9]** gibi bir takım üstün özelliklerinden dolayı bir adım öne çıkmaktadır. Magnezyumun tek başına oda sıcaklığında göstermiş olduğu üstün mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıklara çıkıldığında başta mukavemet direnci, düşük elastikiyet katsayısı, düşük sürünme direnci gibi bir takım özelliklerdeki dramatic düşüş nedeniyle farklı seramik partikül takviyeleriyle geliştirilebilmesini gerekli kılmıştır **[10]**. Mg takviye olarak farklı bir çok karbür olmasına ragmen,düşük yoğunluğu (2.52 g/cm3), mükemmel aşınma direnci, üstün elastikiyet katsayısı ve yüksek çatlak tokluğu, ultra yüksek sertlik, aşınma direnci özelliklerinden dolayı, B_4C, en iyi takviye eden seramik karbür partikülleri olarak değerlendirilmektedir **[11-13].** Metal matrisli kompozit üretiminde,düşük sıcaklıkta takviye edilen partiküllerin düzgün dağılımıyla malzeme yapısı içerisinde hacimce yüksek oranda

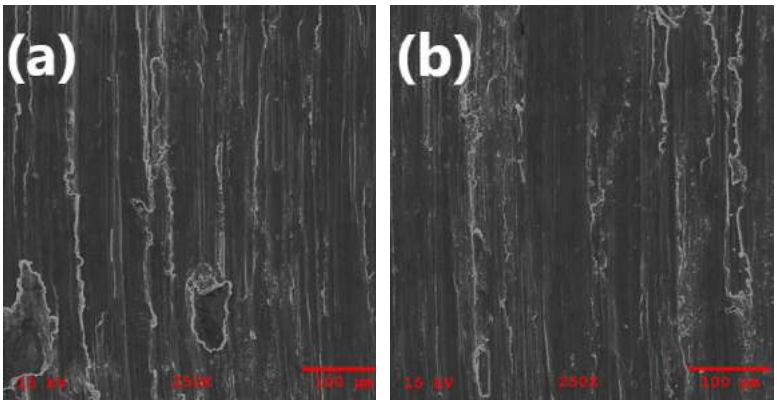
seramik bulundurabilmesi toz metalurjisinin sağlamış olduğu avantajların başında gelmektedir **[14]**.

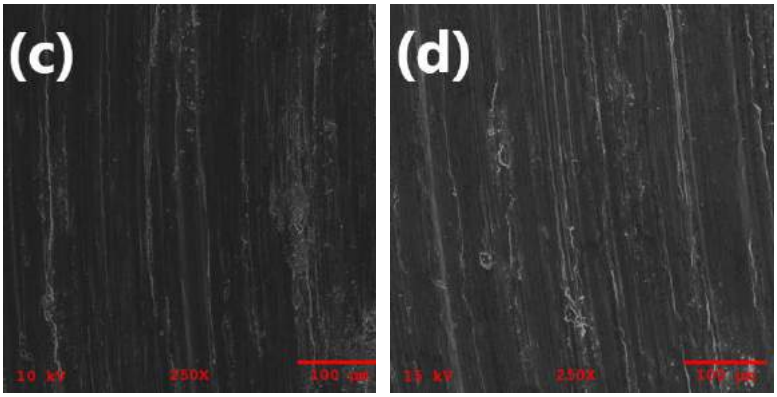
YÖNTEMLER

Bu çalışmada, toz karışımı ticari olarak B_4C (>96.0% saflıkta) ve Mg (>98.0% saflıkta) olup, ortalama partikül boyutları ise sırasıyla 4.5 μm ve 150 μm'dir. Önceden dizayn edilerek istenilen karışım kompozisyonları mekanik olarak toz metalurjisi teknikleriyle karıştırılarak ağırlıkça 4 farklı kompozisyon oluşturulmuştur. Bu kompozisyonlar sırasıyla 20 mm çapında ve 5 mm derinliğinde kalıp içerisinde başta Saf Mg ve ağırlıkça %1, %3, %5 oranlarında B_4C sermaik partikülü içeren toz karışımlarıdır. Saf magnezyum ve ağırlıkça 580 ˚C'de 15 dakika süre ile 10^{-4} vakum atmosferi altında 45 MPa basınçta sıcak pres ile sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası elde edilen B_4C takviyeli magnezyum matrisli kompozit numunelerde ilk olarak yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. B_4C takviyesinin kompozit malzemenin aşınma dayanımına etkisini incelemek amacıyla oda sıcaklığında kuru ortamda 250 mt mesafede 150 rpm dönüş hızında, 5 mm çapında 100Cr6 bilya ile 10 mm iz yarıçapında pin on disk ile sürtünmeli aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin aşınma yüzeyleri ve mikroyapıları EDX ataçmanlı Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) / Jeol JSM 6060 ile incelenerek karakterize edilmiştir. Farklı oranlarda B_4C partikülleri içeren numunelerde 3 kg yük altında Future – Tech FV-700 Model Sertlik Cihazında Vickers (HV) sertlik ölçümleri yapılarak elde edilen sonuçlar Zeiss FV-700 Model Optik Mikroskop ile incelenerek mikroyapı ve morfolojisi incelenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Magnezyum ile B_4C takviyeli ağırlıkça %1, %3 ve %5 ve saf Mg olmak üzere metal matrisli kompozitler (MMK) başarılı bir şekilde üretilmiştir. Toz metalurjisi teknikleriyle üretilen (MMC) kompozitler sırasıyla belirlenen parametrelerde aşınma testine tabi tutulduktan sonra Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) aşınan yüzeylerinin mikro yapıları incelenmiştir. Aşınma, uygulanan yükle ilişkili olarak **[12]** oksitlenme, aşınma, yapışma, termal yumuşama ve erime veya plastic deformasyon olarak kendini gösterir. Şekil 1'de ağırlıkça %1, %3, %5 ve saf Mg'un 1kX büyütmede aşınma patikalarını gösteren mikrografileri yer almaktadır.

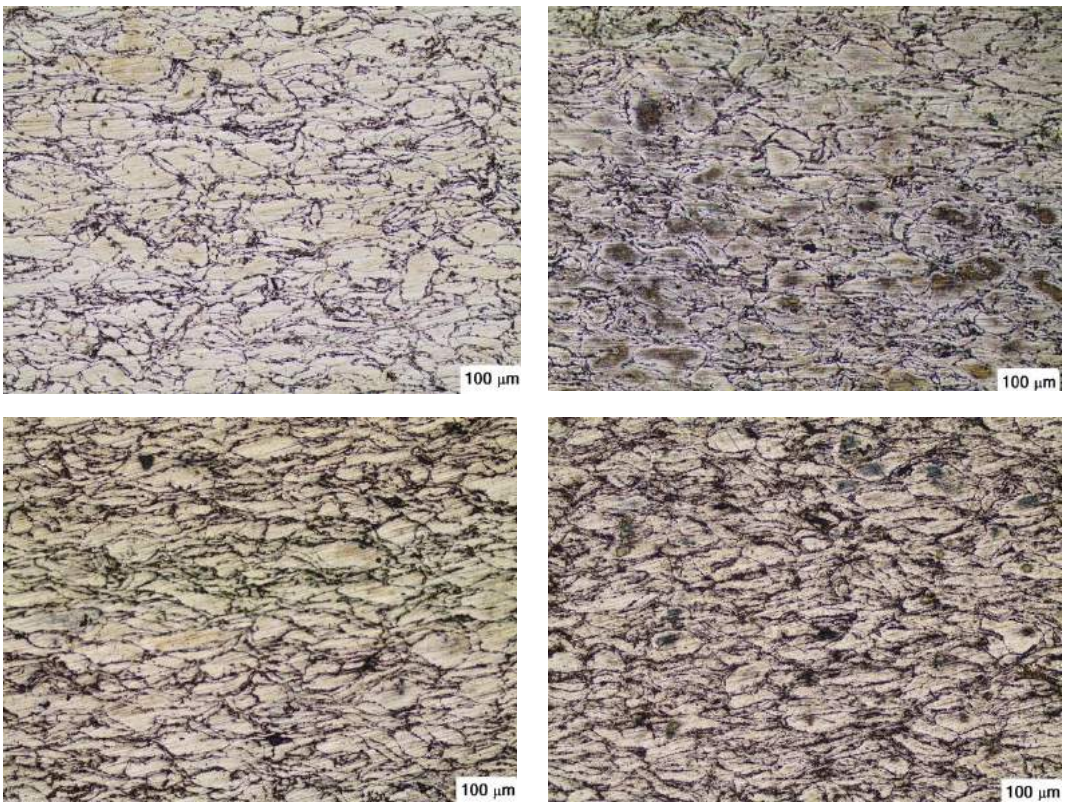




Şekil 1. B4C katkılı Mg Metal Matrisli Kompozit Malzemelerdeki Aşınma Patikaları
(a) Saf Mg, **(b)** Mg- %1B_4C **(c)** Mg-%3B_4C **(d)** Mg -%5 B_4C

Şekil 1(a) 'da dominant mekanizma saf Mg aşınma olduğu için daha derin ve geniş aşınma kanalları ve patika kenarlarında oksit tabakaları görülebilmektedir. Oksitlenme saf Mg reaktif element olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 1(b)'de ağırlıkça %1 B_4C takviyesi ile saf Mg göre daha az aşınma patikaları görülmekle birlikte kenarlarda oksit tabakalarının oluştuğu da görülebilmektedir. Ancak bu derinlik ve aşınma iz çapı Şekil 1(c) ve (d) olduğu gibi sırasıyla %3 B_4C ve %5 B_4C ilave oranlarında azaldığı gözlemlenebilmektedir.**[11]** Şekil 1(c) ve (d)'de baskın mekanizmanın aşınmayla birlikte oksit tabakalarınında ayrılması "*delaminasyon*" olduğu söylenebilir.**[12]** Bu durum uygulanan kuvvet ve ağırlıkça takviye edilen B_4C oranı miktarıyla doğru orantılı artarak oksitlenen tabakalarının delaminasyonu neticesi aşınma izlerini oluşturmaktadır.

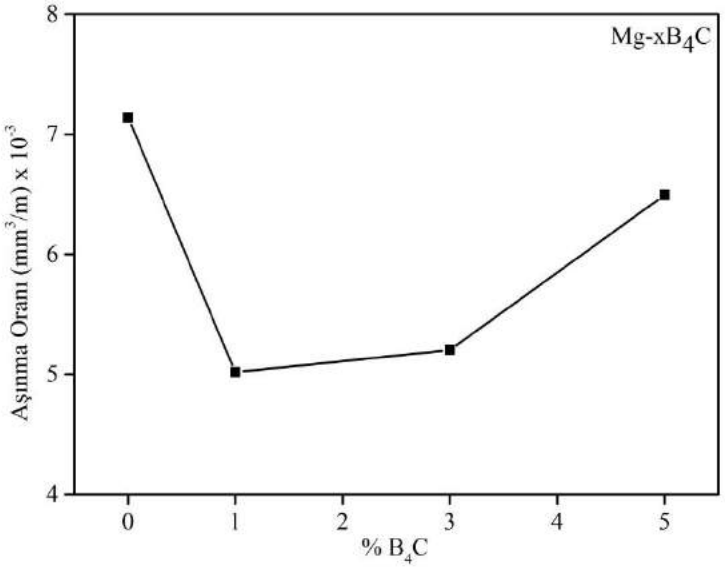
Aşınma testi sonrası, Zeiss Marka FV-700 Model Optik mikroskopta 1000X büyütmede yan kesit mikroyapı incelemeleri Şekil 2.'de verilmiştir.



Şekil 2. B_4C seramik partikül takviyeli Mg-%B4C kompozitlerin optik mikroskop görüntüleri
(a) Saf Mg **(b)** Mg -1%B_4C **(c)** Mg – 3% B_4C **(d)** Mg – 5% B_4C

Saf Mg taneleri birlikte yer yer görülen oksitlenmeler Mg'un reaktif özelliğinden kaynaklanmaktadır Şekil 1.(a) bu durum 1% B_4C takviyesinde de görülmekle birlikte sert seramik B4C partiküllerinin Mg taneleri arasında yer alması kompozit malzemenin aşınma direncini arttırmaktadır Şekil 2 (b) ve (c) ancak %5 B_4C seramik takviye oranına ulaşıldığında ise Mg taneleri arasında bariyer oluşturan sert seramik B_4C partikülleri kompozit malzemenin aşınma miktarını azalttığını Şekil 3'te yer alan grafikten de anlaşılmaktadır.

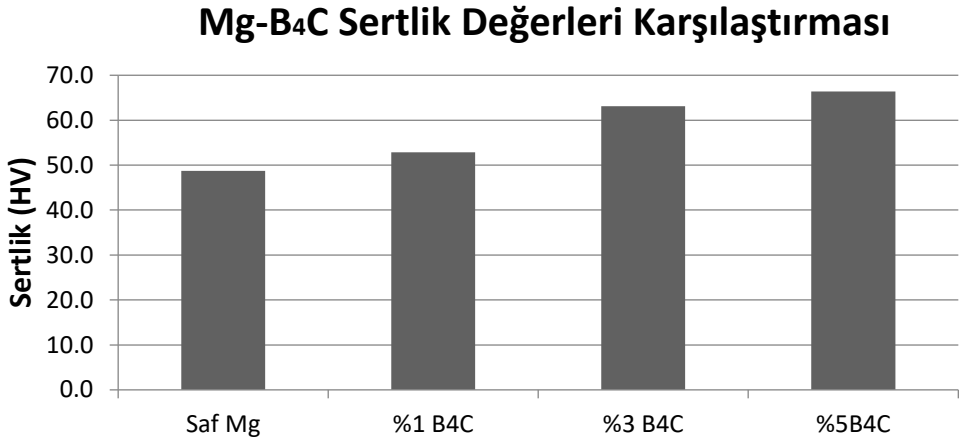
Şekil 3'te kuru kayar sürtünmeli aşınma testi öncesi ve sonrası ölçülen ağırlık kayıpları hesap edilerek Archimed prensibine göre hesaplanan teorik yoğunluklara göre hacimsel kütle kaybının B_4C takviye oranlarına göre değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3. Mg-B_4C metal matrisli kompozitte %B_4C oranına bağlı olarak hacimsel aşınma oranı değişimi

Grafikte, Şekil 1'de yer SEM mikro grafilerinde de görüldüğü üzere patika iz çapının geniş ve ve derin olması nedeniyle, saf Mg matrikste kütle kaybının aşınmanın en yüksek olduğunu gösterirken, ancak ağırlıkça %1 B_4C seramik partikül takviyesiyle birlikte en aza indiği ancak %3 B_4C seramik partikül takviye miktar arttırılmasıyla kısmen arttığı ancak takviye oranın %5 B_4C'e çıkmasıyla birlikte aşınma oranının arttığı gözlenmiştir. Elde edilen bu sonucun, Yao ve arkadaşlarının **[12]** B_4C/Mg takviyeli MMK malzemelerle yaptığı çalışmalarda da aşınma direncinin artması, B_4C seramik partiküllerinin katkı miktarının artmasıyla birlikte aşınma direnci üzerindeki etkisini göstermişlerdir. Mg matrisi içerisinde yer alan seramik partiküllerin varlığı nedeniyle, bir noktaya kadar Mg matrisinde oluşabilecek plastic deformasyonu azaltır bu durumda B4C/Mg kompozitlerinin mekanik özelliklerin gelişmesine katkı sağlamış olur.

Aşınma testinden sonra sertlik ölçümleri için, Future-Tech FV-700 Model Sertlik ölçüm cihazında 3 kg yük altında saf Mg ve %1B_4C, %3 B_4C ve %5 B_4C katkılı MMK malzemeler sertlik (HV) testine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafikte Şekil 4 gösterilmiştir.



Şekil 4. %B_4C takviye oranına göre sertlik değerlerindeki değişimi

Grafikten de anlaşılacağı üzere B_4C seramik partikül takviyesinin artmasıyla birlikte sertlik değerlerinin artmış olduğu görülmektedir **[9].** Şekil 2'de OM görüntülerinde belirttiği üzere B_4C tanelerinin takviye % oranın artışıyla birlikte Mg partikülleri arasına yerleştiği ve kümelerindiği ve mikroyapıya mukavemet kazandırarak, aşınma ve sertlik oranlarında artmasına sebep olduğu görülmektedir. Karşılaştırma yapıldığında, buna göre saf Mg'un sertlik değerine göre Mg-5%B4C katkılı kompozit malzemenin sertlik değerinin aritmetik ortalaması sırasıyla 48.8 HV ve 66.4 HV değerleridir. Bu sonuçtan da anlaşıladığı üzere B_4C seramik partiküllerinin matris ile birlikte homojen olarak dağılmış olmasıyla birlikte sertlik değerleri de artmıştır.**[15]**

SONUÇLAR

Toz Metalurjisi teknikleriyle sinterlenerek üretilen B_4C seramik partikül katkılı Mg metal martisli kompozitler aşınma ve sertlik testlerine tabi tutulmuş ve mekanik özelliklere olan etkisi bu çalışmada incelenmiş ve aşağıda belirtilen sonuçlar çıkartılmıştır.

1) Pin-on-Disc sürtünmeli aşınma testi ile ağırlıkça farklı oranlarda Mg içerisine sinterlenen ve B_4C ile takviye edilerek üretilen B_4C/Mg kompozitler, sabit yük altında, aşınma direncinin B_4C takviye oranın artmasıyla artmış olduğu gözlemlenmiştir.
2) SEM analizlerinde aşınma patikalarının saf Mg malzemede daha derin ve oksit tabakalarının oluştuğu, B_4C oranın artmasıyla birlikte sertliğin arttığı ve patika derinliğinin azalarak uygulanan yük ile birlikte delimanasyona uğradığı anlaşılmıştır.
3) Saf Mg ve B_4C/Mg kompozitlerde etkin mekanizma aşınma olduğu halde sert seramik B_4C katkı oranındaki artışla birlikte aşınma derinliği ve patika iz çapının azalmasıyla birlikte oksit tabakalarının ayrıldığı (*delaminasyon*) görülmektedir.
4) Sertlik değerlerinin kademeli olarak B4C takviyesi ile artmış olduğu, aşınma testi sonrası hesaplanan hacimsel kütle kaybı ile de doğrulanmış olduğu gözlemlenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] H. Hu, A. Yu, N. Li, J.E. Allison, "Potential magnesium alloys for high temperature die cast automotive applications: a review, Mater. Manuf. Proc., 18, 687-717, (2003)
[2] H.E. Friedrich, B.L. Mordike, "Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications", 2006
[3] B.L. Mordike, T. Ebert, "Magnesium Properties - applications – potential", Mater. Sci. Eng. A 302, 37-45, (2005)
[4] M.E. Turan, H. Zengin, E. Çevik, Y. Sun, Y. Turen, H. Ahlatçı, "Wear behaviour of B_4C and SiC

Particle Reinforced AZ91 Magnesium Matrix Composites", World Academy of Science, Engineering Technology International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, Vol.10 No.9, 1224 -1227, (2016)
[5] E. Ghasali, M. Alizadeh, M. Niazmand, T. Ebadzadeh, "Fabrication of magnesium-boron carbide metal matrix composite by powder metallurgy route: Comparison between microwave and spark plasma sintering" Journal of Alloys and Compound, 697, 200-207, (2017)
[6] S. Sankaranarayanan, S. Jayalakshmi, M. Gupta, "Effect of addition of mutually soluble and insoluble metallic elements on the microstructure, tensile and compressive properties of pure magnesium, Materials Science and Engineering A, 530, 149–160, (2011)
[7] Q. Jiang, H. Wang, B. Ma, Y. Wang, F. Zhao, "Fabrication of B4C particulate reinforced magnesium matrix composite by powder metallurgy" J. Alloys Compd.,386, 177–81, (2005)
[8] C. Badini, F. Marino, M. Montorsi, X. Guo, "Precipitation phenomena in B_4C reinforced magnesium based composite", Mater. Sci. Eng A, 157, 53-61, (1992).
[9] V. Kevorkian, S. Skapin, "Chracterisation of Mg-B_4C composites with a high volume fraction of fine ceramic reinforcement fabricated by pressureless infiltration of porous ceramic preform", J. Adv. Mater., 42, 35-47, (2010)
[10] M. Aghajanian, A. McCormick, A. Marshall W. Waggoner, P. Karandikar, "Static and dynamic properties of Mg/MMCs, Adv. Ceram. Armor VI, 79-86, (2010)
[11] Q.C. Jiang, H.Y. Wang, B.X. Ma, Y. Wang, F. Zhao, "Fabrication of B4C participate reinforced magnesium matrix composite by powder metallurgy, J. Alloys Compd. 177 -181, 386 (2005)
[12] Y.T. Yao, L. Jiang, G.F. Fu, L.Q. Chen, Wear behavior and mechanism of B4C reinforced Mg-matrix composites fabricated by metal-assisted pressureless infiltration technique, Trans. Nonferrous Metals Soc. China 25 2543 – 2548 (2015)
[13] F. Ç. Şahin, B. Apak, İ. Akın, H. E. Kanbur, D. Gençkan, A. Turan, G. Göller, O. Yücel, "Spark Plasma Sintering of B_4C – SiC Composites, Solid State Sciences, 14, 660-1663, (2012)
[14] J.M. Torralba, C.E. da Costa, F. Velasco, "P/M aluminum matrix composites: An overview", J. Mater. Process. Technol., 133, 203–206, (2003)
[15] H.G. Rana, V.J. Badheka, A. Kumar, "Fabrication of Al7075/B4C surface composite by novel Friction Stir Processing (FSP) and investigation on wear", Procedia. Technol.,23 519-528, (2016)

A Study of Mechanical and Microstructural Properties of Boron Carbide Reinforced Aluminum Composites

Necip Fazıl YILMAZ, Mahmut Furkan KALKAN, Musa YILMAZ

[1]Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering, Gaziantep University
(nfyilmaz@gantep.edu.tr) (mfkalkan@gantep.edu.tr) (msyilmaz@gantep.edu.tr)

ABSTRACT

In this study, mechanical and microstructural behavior of Al matrix composites reinforced with boron carbide (B_4C) were investigated. Boron carbide particles were added in pure melted aluminum at 900°. B_4C particles (3.0 μm ± 0.5 μm) mixed with 4 different weight fraction (5%, 10%, 15% and 20) and particles were held under various holding time (30, 45 and 60 minutes) in melted matrix material. 12 different composites samples were produced by stir casting method. Stirring process was carried out with the speed of 300 rpm for 5 minutes before the pouring operation. Effects of process parameters were compared with the mechanical tests and microstructural analysis results.

Keywords: Stir Casting, Metal Matrix Composites, Boron Carbide, Pure Aluminum, Mechanical Test,

INTRODUCTION

Composite is a structural material that consists of two or more combined constituents that are combined at a macroscopic level and are not soluble in each other. One of the components forming the composite material is called the reinforcement phase and the other is called the matrix. Composite materials are classified according to the geometry of the reinforcement which are flake, particulate and fibers or according to the type of matrix such as polymer matrix composites (PMCs), metal matrix composites and ceramic matrix composites (CMCs) [1].

Metal matrix composites (MMCs) are considered as a new group of advanced materials. This composites use in many areas such as automotive, health and aerospace due to lightweight, lower thermal expansion, high strength and enhanced wear resistance [2-3].

Aluminum or its alloys, which are used in many areas in daily life, are commonly preferred as matrix due to their low density, formability and good engineering properties [4]. Likewise, B_4C, Al_2O_3, SiC are the most favored reinforcement materials used with the aluminum alloys. The selection of reinforcement materials is important because of the compatibility with the matrix materials to be used together and ease of supply in the production of metal matrix composite. B_4C is a suitable reinforcement material for many applications in engineering due to high hardness, good strength and low density [5-7].

In this study, B_4C reinforced Al matrix composites were producing by stir casting method at 900°. Holding time and additions rate of B_4C are main parameters in current work. As a mechanical test, impact and hardness tests were performed on the composite materials produced by casting. In addition, SEM and optical microscope images were examined for microstructure analysis. According to the results of mechanical tests and microstructure analysis, optimum casting parameters were found for casting process at 900°.

METHODS

In this study, 99.95% pure aluminum and average size of 3 microns B_4C was used. The chemical composition of used aluminum is given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of pure aluminum

Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn	Other
99,95	0,005	0,015	0,001	0,005	0,02	0,001	0,002

During the experimentation, stir casting method was used to produce aluminum-boron carbide composites in 12 different casting conditions which are shown in Table 2 depending on the holding time and addition rate of boron carbide. Boron carbide addition was performed within 5, 10, 15 and 20 weight percentage of pure aluminum and casting process were carried out at temperature 900°C . All samples were also hold 30, 45 and 60 minutes in the oven at elevated temperatures before casting into dies.

During the last 5 minutes holding period, the molten material was thoroughly mixed with the graphite rod. At the end of the period the dross were cleaned and molded to produce boron carbide reinforced aluminum matrix composite.

Table 2. Samples used in the experiments

Sample No	Casting Temperature (°C)	Holding Time (min.)	Addition Rate (%)
1	900	30	5
2	900	30	10
3	900	30	15
4	900	30	20
5	900	45	5
6	900	45	10
7	900	45	15
8	900	45	20
9	900	60	5
10	900	60	10
11	900	60	15
12	900	60	20

All samples were subjected to impact and hardness tests to observe the variations of mechanical properties.

The Impact test samples were prepared to have 3 identical samples for each condition. The samples were 55 mm long and 10x10 mm cross section. All test specimens have “v” type notch with the degree of 45º and 2 mm depth. Experimentation of impact tests were applied by Tinius Olsen charpy type impact test device. Hardness of the composites was measured using Micro

Vickers hardness method. Hardness test values were evaluated by averaging the results of 3 successive measurements in all samples.

In microstructural examination, specimens were carefully grinded and polished for reducing scratches and damages. All samples were grinded with 360,600, 1000 mesh SiC emery papers. After grinding, polishing was performed by using a diamond solution (0.3µm). Metkon Forcipol 2V grinding and polishing device was used for grinding and polishing operation. Polished samples were etched for 50 seconds. Etching reagent contains 25 ml methanol, 25 ml hydrochloric acid, 25 ml nitric acid and 1 drop hydroflouric acid. At the end of etching process, samples were cleaned with alcohol. Microstructure of the composites samples were investigated by Nikon LV150NL-LED EPI optical microscope and Zeiss Gemini Sem.

RESULT AND DISCUSSION

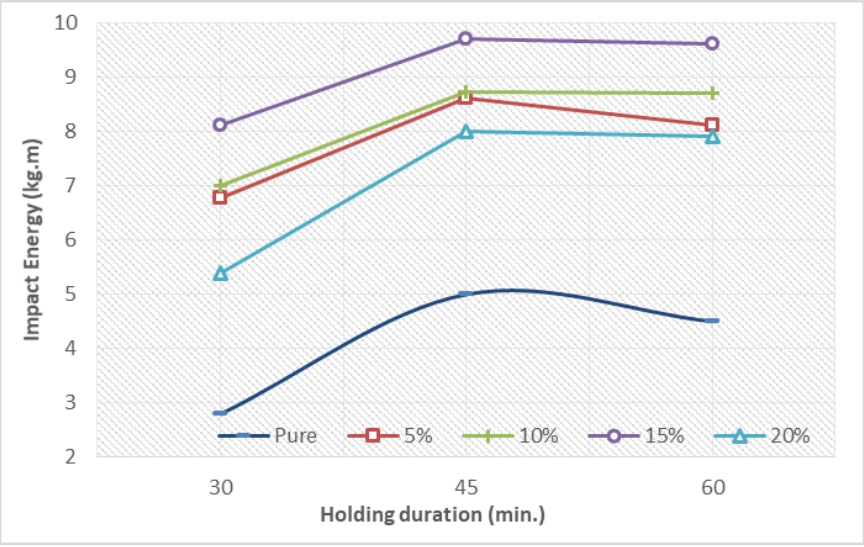
Mechanical tests play a significant role in evaluating fundamental properties of engineering materials as well as in developing new materials. After producing composite samples by stir casting methods, impact test and hardness tests were applied to the samples to compare the effect of the parameters on their mechanical properties. In order to clarify the microstructural changes between different specimens, microscopic images are also given in this section. Experimental results are discussed according to the parameters such as amount of boron carbide addition rate and holding time.

Impact Test Result

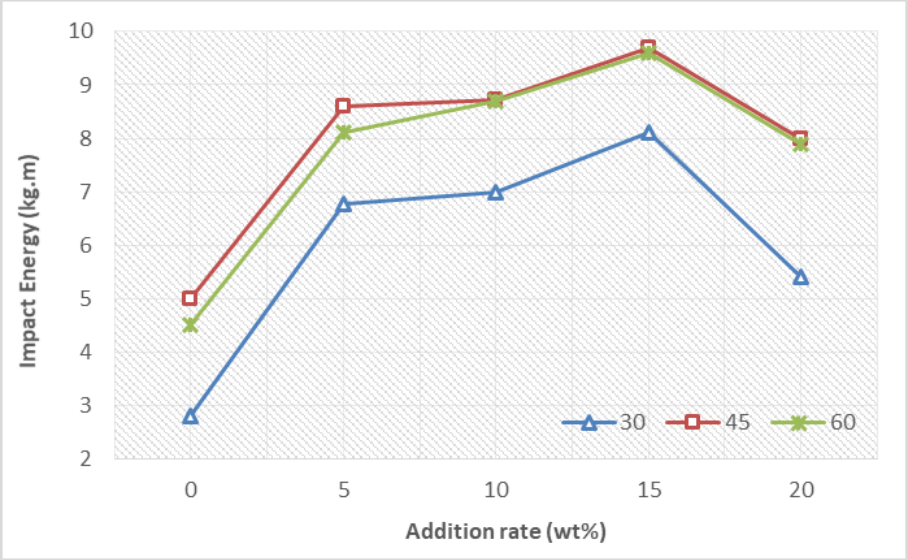
Impact test results are depicted in Table 3. The greatest impact energy value of 9.7 was obtained 15 % boron carbide addition. Variations of the impact energy value of the samples as a function of holding time and addition rate are displayed in Figure 1.

Table 3. Impact test results (kg*m)

	Pure	**%5 B_4C**	**%10 B_4C**	**%15 B_4C**	**%20 B_4C**
30 min.	2,8	6,77	7	8,1	5,4
45 min.	5,0	8,6	8,73	**9,7**	8
60 min.	4,5	8,1	8,7	9,6	7,9



a)



b)

Fig. 1 Impact energy variations of the samples according to a) Holding time b) Addition rate

It is clearly seen that there is a strong relationship between the holding time and impact energy. A significant point was observed that increasing holding time from 30 minutes to 45 minutes improves the impact resistance. On the other hand, when the holding time is increased from 45 to 60 minutes, the impact resistance decreases slightly but it is not a considerable change. Figure 2 shows the best specimen that gives highest impact energy.



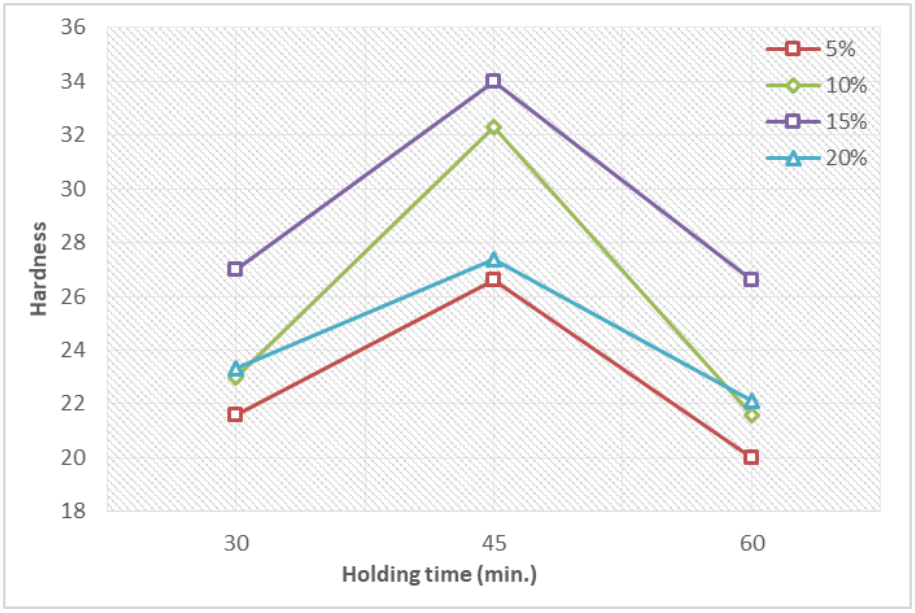
Fig. 2 Sample with the highest impact energy (%15 B_4C and 45 min.)

Hardness Test Result

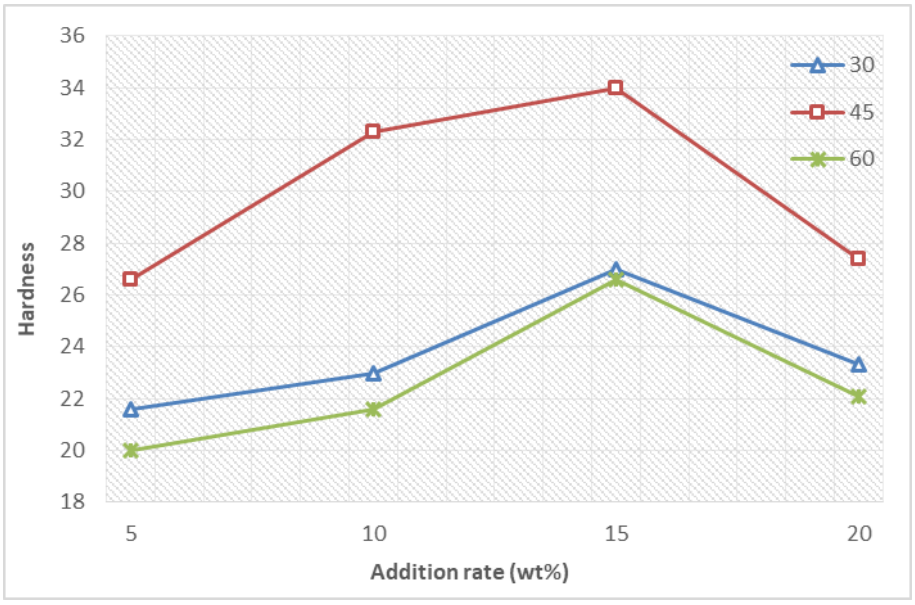
Hardness value of samples are presented in Table 4. Variations of the hardness value of the samples as a function of holding time and addition rate are displayed in Figure 3. Similar to impact properties, higher hardness values were observed when the holding time was 45 minutes. However, further increasing holding time caused a reduction in hardness values.

Table 4. Hardness test results

	%5 B_4C	**%10 B_4C**	**%15 B_4C**	**%20 B_4C**
30 min.	21,6	23	27	23,3
45 min.	26,6	32,3	**34**	27,4
60 min.	20	21,6	26,6	22,1



a)



b)

Fig. 3 Hardness value variations of the samples according to a) Holding time b) Addition rate

Figure 4 depicts the microstructure of the sample prepared by holding 45 minutes with the addition of 15% boron carbide.

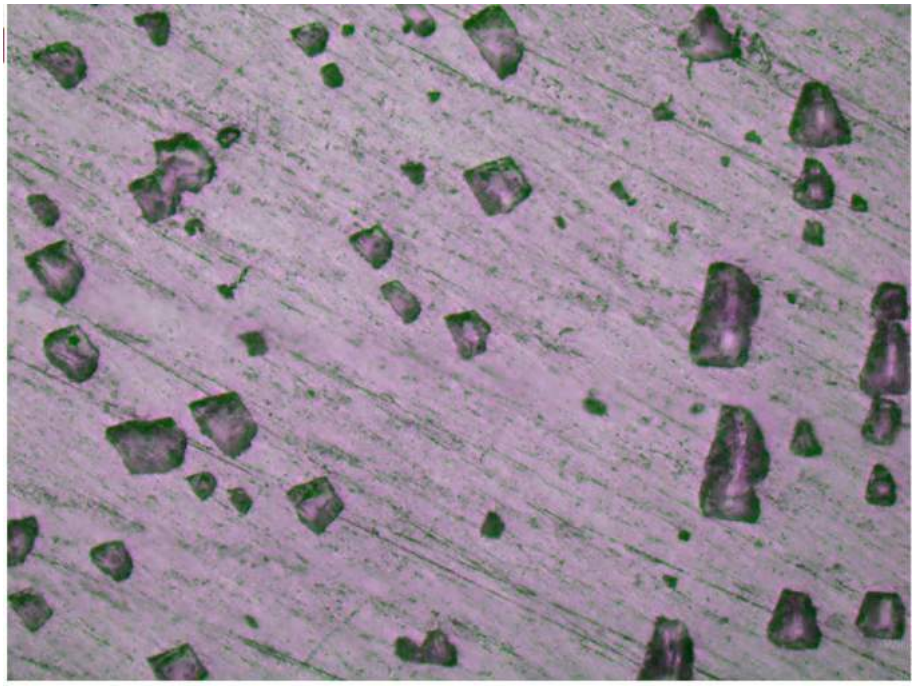


Fig. 4 Microstructure of produced Al-B_4C alloy

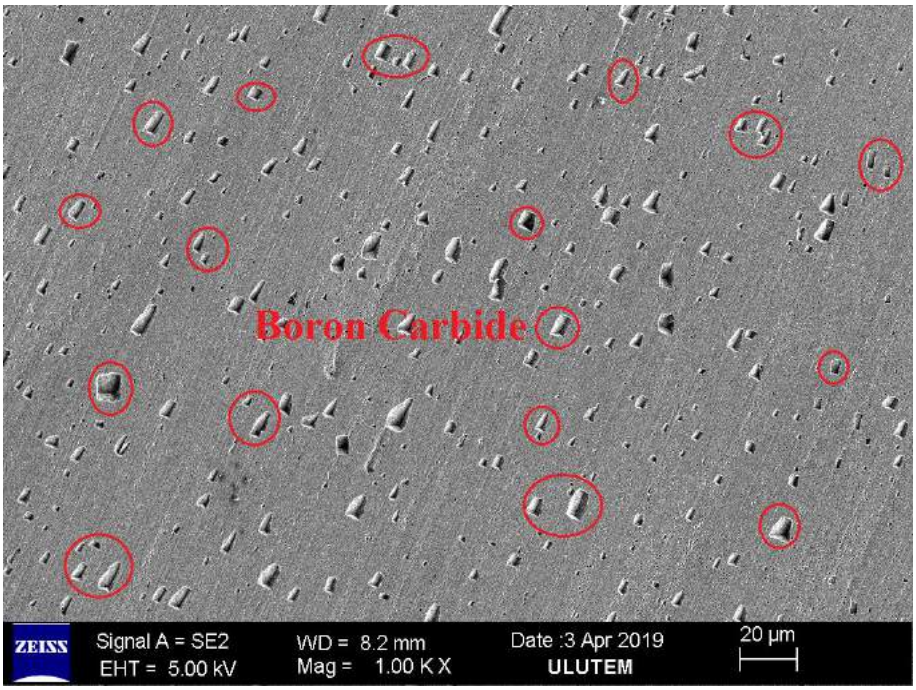


Fig. 5 SEM image of produced Al-B_4C composite

Figure 5 shows the scanning electron micrograph image (SEM) of the same sample. Boron carbide particles are clearly seen in Fig. 5 and particles are marked in red. In general, it has been observed that the boron carbide have a homogeneous distribution.

CONCLUSIONS

In this paper, stir casting operations has been achieved successfully and composite material has been produced. It is possible to say that mechanical properties of aluminum can be enhanced by reinforced with B_4C.

By imposing various boron carbide additions and holding times on the samples, the following conclusions can be drawn from this study:

- Impact test results of samples are better than the pure aluminum ones for all conditions.
- Optimum holding time and addition rate for the highest mechanical properties has been described at 45 minutes and %15 boron carbide, respectively.
- Increasing holding time from 45 minutes to 60 minutes resulted in reduction in hardness test result in all samples.
- Microscopic observations of composite samples showed that B_4C particles were distributed homogeneously in general.

REFERENCES

Kaw A. K., Mechanics of composite materials, CRC press. 2005

RAMULU M., RAO P.N., KAO H. Drilling of (Al2O3)p/6061 metal matrix composites [J]. Journal of Materials Processing Technology. 124: 244−254. 2002

Terry B., Jones G., Metal Matrix Composite. Oxford. 1990.

Gilbert Kaufman J., Properties of Aluminum Alloys; Tensile, Creep, and Fatigue Data at High and Low Temperatures. ASM International 2002

Şahin, Y., Kompozit Malzemelere Giriş. Gazi Üniversitesi, Gazi Kitabevi, Ankara. 2000

Lillo, T.M., Enhancing Ductility of AL6061 + 10 wt.%B4C Through Equal-Channel Angular Extrusion processing. Materials Science & Engineering. A410-411: 443-446. 2005

ANANDAKRISHNAN V., MAHAMANI A., Investigations of flank wear, cutting force, and surface roughness in the machining of Al-6061-TiB2 in situ metal matrix composites produced by flux-assisted synthesis [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 55: 65−73. 2011

BORNİTRÜR İÇEREN BİYOKOMPOZİT FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Deniz Doğan, Ayşegül Ülkü Metin

Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kırıkkale

(denizdogan@kku.edu.tr) (aumetin@kku.edu.tr)

ÖZET

Bu çalışmada, çeşitli yöntemler kullanılarak eksfoliye edilmiş hekzagonal Bor Nitrür (h-BN) içeren polimer kompozit filmlerin üretimi ve karakterizasyonu araştırılmıştır. h-BN eksfoliyasyon işlemi sonrasında, biyouyumlu yapay bir polimer olan poli(hidroksietil metakrilat), p(HEMA),ile UV-fotopolimerizasyon yöntemi ile biyokompozit filmler elde edilmiştir. Eksfoliye edilen h-BN ve h-BN/p(HEMA) filmler daha sonra FTIR ve SEM gibi çeşitli yöntemler ile karakterize edilmiş, biyolojik sistemler için implant olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

ABSTRACT

This study aims to production and characterization of including hexagonal boron nitride exfoliated by several methods polymer composite films. After exfoliation of h-BN, poly(hydroxyethyl methacrylate), p(HEMA), films synthesized with h-BN via UV-photopolymerization. Exfoliated boron nitride and h-BN/p(HEMA) films were then characterized using FTIR and SEM and evaluated usability as implant for biological systems.

GİRİŞ

Biyolojik olarak uyumlu malzemeler, uzun zamandır, çeşitli amaçlarla çok farklı yapı ve bileşimde üretilerek kullanılan malzemelerdir. Çeşitli modifikasyon işlemleri ile eklem yenilemeleri, yapay kemik, diş implantları, yapay kalp kapakları, yapay vasküler yapılar, yapay kan damarları, lensler gibi sayısız alanda kullanılmaktadır. Bu alanlarda materyalin biyouyumluluğu önemlidir ve malzeme ve biyolojik sistem arasındaki etkileşimler ile biyouyumluluğu belirlenir. Malzemelerin kimyasal kompozisyon, ıslatılabilirlik, yüzey enerjisi, yarı iletkenlik özellikleri ve yüzey yükü gibi fizikokimyasal yüzey özellikleri, bu etkileşimlerde önemli bir rol oynamaktadır[1-4]

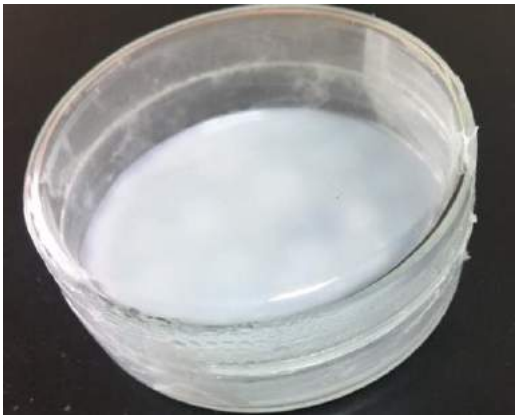
Bor nitrür (BN), kendine has fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması nedeni ile biyomalzeme uygulamalarında tercih edilmektedir. Grafite benzer hegzagonal yapıda, yoğunluğu düşük, ısı iletkenliği yüksek, kolay işlenilebilir ve toksik olmayan bir malzemedir. Bununla birlikte BN, kimyasal olarak kararlı yapısı ve biyouyumluluk gibi benzersiz

özelliklerinden dolayı tıbbi ve biyomedikal uygulamalarında giderek daha fazla araştırılmaktadır. BN genellikle doku mühendisliği uygulamalarında yapı iskeletleri gibi biyomedikal yapıların mekanik gücünü artırmak için kullanılmaktadır [5]. BN, bor ve azot elementlerinden oluşan ve çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile mikro ve nano ölçekte üretilebilen bir bileşiktir. Bununla birlikte, bor içeren bileşiklerin hem *in vivo* hem de *in vitro* çalışmalarda oldukça iyi antibakteriyel aktivite gösterdikleri rapor edilmiştir [6].

Poli(HEMA), biyolojik olarak inert, non-iyonik, bozunmaya karşı dirençli, metabolitlere karşı geçirgen, otoklav sterilizasyona dayanabilen ve farklı uygulama amaçları için kolaylıkla biçimlendirilebilen bir maddedir. Bununla birlikte düşük maliyetli ve laboratuvar koşullarında rahatlıkla üretilebilmektedir.Bu çalışmada, çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan p(HEMA) filmleri, farklı konsantrasyonlarda h-BN içeren koşullarda hazırlandı ve fizikokimyasal özelliklerindeki değişimler çeşitli yöntemler kullanılarak belirlendi.

YÖNTEMLER

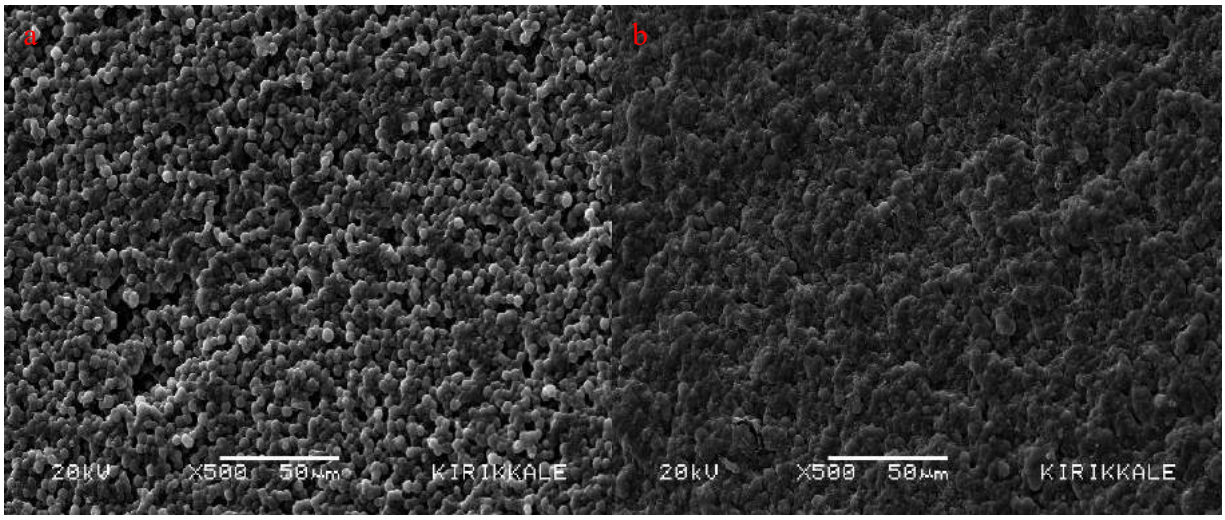
Bu çalışmada, fotopolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen h-BN/poli(2-hidroksietil metakrilat) ve h-BN/poli(2-hidroksietil metakrilat)-kitosan biyokompozit membranların doku mühendisliği uygulamalarında kullanılabilirliği araştırıldı. Bu amaçla, HEMA monomeri (2 ml), h-BN (5 mg) ve AIBN (10 mg) kullanıldı. Öncelikle, başlatıcı olarak kullanılan AIBN, HEMA monomeri içinde çözüldü. Daha sonra ortama BN eklendikten sonra, polimerizasyon ortamının hacmi fosfat tamponu kullanılarak 10 ml'ye tamamlandı. Petri kabına dökülen monomer-BN içeren karışım, UV ışığı altında fotopolimerizasyon yöntemi ile film halinde elde edildi (Şekil 1). Polimerizasyon koşulları sabit tutularak, p(HEMA) ve p(HEMA)-kitosan filmleri de üretildi. Biyokmpozit ortamına farklı derişimlerde eksfoliye edilmiş h-BN içeren fimlerin fiziksel özellikleri, FTIR ve SEM kullanılarak belirlenerek h-BN içermeyen filmler ile karşılaştırıldı.



Şekil 1.h-BN/p(HEMA) film

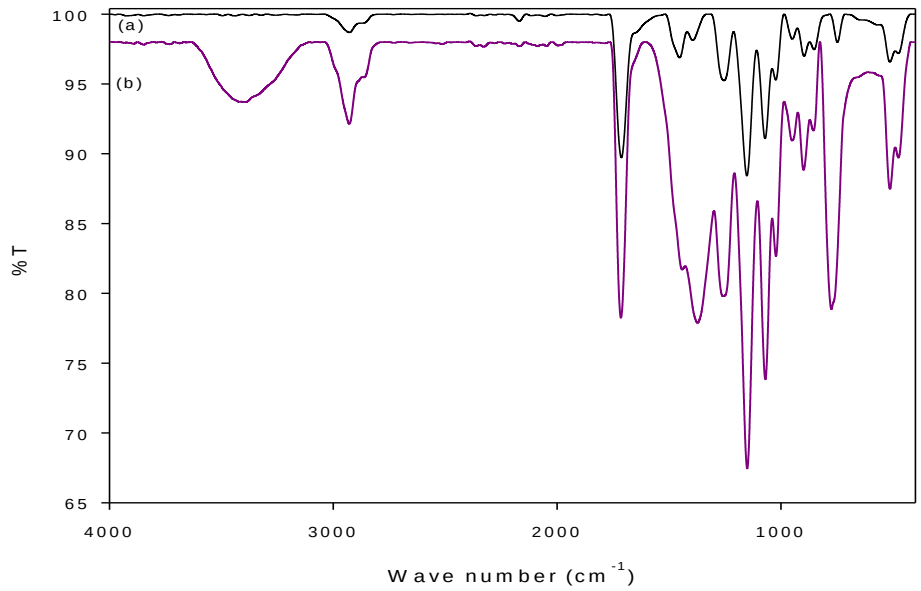
BULGULAR VE TARTIŞMA

Aynı polimerizasyon koşullarında hazırlanan h-BN içeren ve içermeyen filmlerin SEM fotoğrafları Şekil 2'de gösterildi.



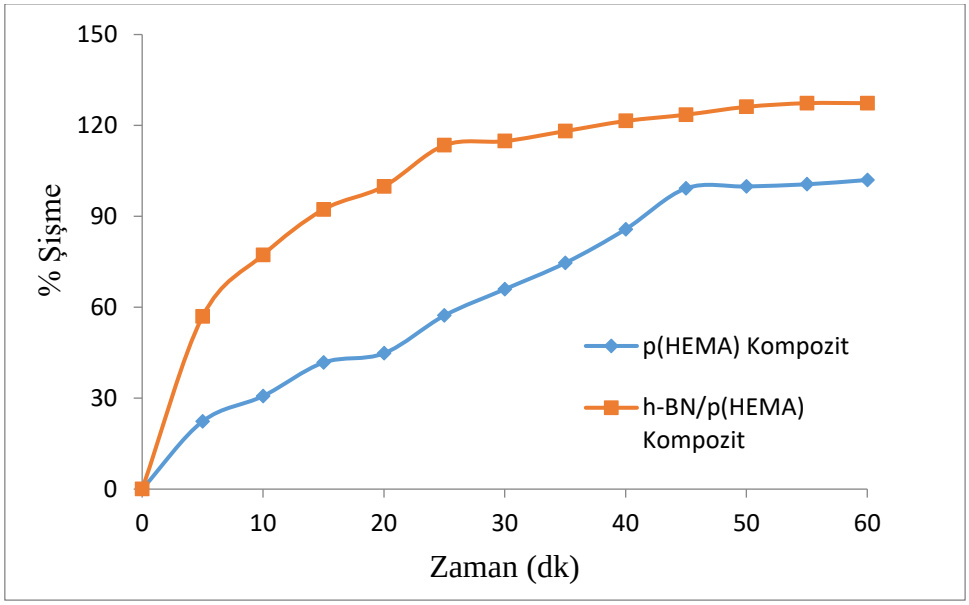
Şekil 2. (a) p(HEMA)-Kitosan**(b)**h-BN/p(HEMA)-Kitosan filmlerin SEM görüntüleri

Buna göre, p(HEMA)-kitosan filmlerin monodispers ve nano boyuttaki kopolimer partiküllerin birarada bulunması sayesinde pürüzlü ve homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir(Şekil 2a). h-BN partiküllerinin kopolimer yapısına katılmasıyla birlikte, h-BN'nin polimer yapısındaki boşlukları doldurduğu pürüzlü bir yüzey yapısına sahip olduğu belirlendi (Şekil 2b).



Şekil 3. (a) p(HEMA)-Kitosan**(b)** BN-p(HEMA)-Kitosan filmlerin FTIR spektrumları

Şekil 3 (b)'de BN'den kaynaklı N bağına ait olan ~3600 cm^{-1}'de pik görülmektedir. Bununla birlikte~ 680-710 cm^{-1}aralığında gözlenen bandın B-B bağının düzlem içi gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir [7]. Bu piklerin varlığı bize, Bor nitrürün yapıya başarılı bir şekilde girdiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4. p(HEMA) ve h-BN/ p(HEMA) filmlerin Şişme Davranışı

Yapıya BN'ün katılmasıyla hazırlanan kompozit filmlerin şişme kabiliyetinin arttığı ve bu değerin yaklaşık olarak % 25 olduğu belirlendi. Biyolojik sistemlerde kullanılacak malzemelerin hidrofilik karakterde olması istenmektedir. p(HEMA) hidrofilik özelliğe sahip olmakla birlikte, BN yapıya girmesiyle, hidrofilik karakterde artışın yanı sıra, mekanik özelliği de arttırdığını ve kayganlaştırıcı özelliği sayesinde elastik özelliğini de geliştirdiği belirlendi.

SONUÇLAR

Farklı üretim parametreleri ile optimumkoşullarda üretilen filmlerin SEM görüntülerinden Bor nitrürün membran yapısına katıldığı ve kompozit filmin şişme davranışını arttırdığı belirlenmiştir.Bununla birlikte, BN'nin yapıya girmesiyle, mekanik özellikleri de geliştirilmiştir. BN içeren p(HEMA) kompozit filmin çeşitli alanlarda implant olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Liefeith K., Sauberlich S., Frant M., Klee D., Richter E.J., Hocker H. and Spiekermann H., Characterization of the properties of differently modified titanium surfaces for dental implantology, 1. Methods for surface analysis, Biomed. Tech. 43 (11) , 330-335 (1998).
2. Bos GW., Scharenborg N.M., Poot A.A., Engbergs G.H.M., Beugeling T., van Aken W.G., Feijen J., Proliferation of endothelial cells on surface-immobilized albumin-heparin conjugate loaded with basic fibroblast growth factor, J. Biomed. Mater., 44, 330-340, (1999).
3. Fisher-Brandies H., Es-Souni, M., Kock N., Raetzke, K., Bock O., Transformation behavior, chemical composition, surface topography and bending properties of five selected 0.0016" x 0.022" NiTi archwires, J. Orofac Orthop., 64(2), 88-99, (2003).
4. Chatterjee k., Vogler EA, Siedlecki, C.A., Procoagulant activity of surface immobilized Hageman factor, Biomaterials, 27(33); 5643- 5650, (2006).
5. Chuan-Gen Yin, YuMa, Zhong-JieLiu, Jin-ChenFaniPeng-HuiShi,Qun-JieXua, Yu-Lin Min, Multifunctional boron nitride nanosheet/polymer composite nanofiber T membranes, Polymer 162 (2019) 100–107
6. Işık, S., Bor Nitrür Kaplanmış İmplantların Antibakteriyel Etkinliğinin İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi Ortopedi ve Travmatoloji Anabilim Dalı, Uzmanlık Tezi, Ankara, 2018.
7. Akyüz, Y., Biçer, A., Gürü, M., Synthesis and processing of Al sheathed MgB_2 by powder in tube method and determination of superconducting and mechanical properties, Materials & Design, 28(9), 2500-2504, 2007.

Corrosion Behaviour of Borax Reinforced Aluminium Matrix Composites

Abdulcabbar Yavuz

Department of Metallurgical and Materials Engineering Gaziantep University, Sehitkamil, Gaziantep, Turkey (e-mail: ayavuz@gantep.edu.tr)

ABSTRACT

Engineering applications require lighter, stronger and inexpensive materials. Materials having good strength to weight ratio are suitable for aerospace and automobile applications as they can improve engine performance with fuel economy. Monolithic material systems are not appropriate for many engineering systems requiring various properties. Metal matrix composites could be used to combine different properties including high specific strength, high wear resistance, high stiffness, good damping capacities and required thermal behaviour. Metallic alloys such as Al, Mg and Ti have been reinforced with ceramic materials and their mechanical properties have been tested in detail. However, their corrosion behaviour has relatively much less information in the literature. The objective of this study is to understand the corrosion behaviour of the Al matrix reinforced with borax.

Aluminium was reinforced with a various weight fraction of borax from 5 to 20% by casting at 800 °C at different holding time from 30 min to 60 min. After solidification of metal matrix composites, the corrosion behaviour of them was tested in 3 wt. % NaCl. Al and Al alloys in atmospheric conditions have normally a passive Al_2O_3 layer but pitting corrosion are observed in Al-based alloys in chloride including the environment. It is known that corrosion is a significant problem for the metals/alloys and their matrix components. Therefore, corrosion resistivity of the metal matrix could be improved in an electrolyte including chloride ions. In this research, the corrosion rate of borax reinforced aluminium matrix composites (Al-borax) was compared with that of neat Al (99.9%) and a commercial Al. The corrosion rate of Al-borax reported in this study is generally lower than that of neat Al and a commercial Al. As the corrosion rate of Al-borax does not depend on the number of particles in Al, heating holding time, the corrosion rate of the matrix must depend on the dispersion of particles in aluminium.

INTRODUCTION

New materials and inexpensive processing methods for production of components have been researched extensively in recent years for technologic devices. As monolithic materials are limited, alloys and composites have been studied and used. A composite material is a material consisted of at least two constituent materials having different physical and/or chemical properties. A material with properties different from each component can be produced by the formation of a composite. Reinforced aluminium matrix composite are the largest class of metal matrix composite because Al has low density and its composites could have high stiffness, hardness, wear resistance, yield and tensile strength (Yigezu, Mahapatra, and Jha 2013). Reinforced aluminium matrix composites can be found in extensive applications including in ground transportation, aerospace (Koli, Agnihotri, and Purohit 2015), defence sectors (HAN et al. 2007) and thermal management areas (Qu et al. 2011). Particulate reinforced aluminium matrix composites have studied in detail as they are inexpensive and can be easily fabricated by conventional techniques. These composites could have continuous or discontinuous reinforcements (whiskers, fibres or particulates) in the aluminium matrix. Generally, Al matrix composites have been reinforced with ceramics including graphite, boron carbide, silicon carbide, alumina (Bodunrin, Alaneme, and Chown 2015). Their mechanical behaviours have been studied in detail (Bodunrin, Alaneme, and Chown 2015). However, the corrosion properties of borax reinforced A1 matrix composites is not available.

Particulate metal matrix composite materials can be produced by stir-casting or by powder metallurgy (Kalaiselvan, Murugan, and Parameswaran 2011). Materials obtained from both methods could be extruded, forged or rolled (Alizadeh and Paydar 2010). The main disadvantages of particulate metal matrix composites for engineering applications are the corrosion resistivity of the metal matrix (Gavgali, Dikici, and Tekmen 2006). This is important in aluminium based composites in which corrosion is protected by an oxide film on aluminium (Al_2O_3). Reinforcements generally could cause further corrosion initiation and the composite can have a severe attack (Bobić et al. 2010). Metal matrix composites with reinforcement additions generally are detrimental to corrosion. The reinforcements commonly mixed in Al matrix are boron carbide, alumina and silicon carbide, and their corrosion behaviours have been reported (Katkar et al. 2011). However, the corrosion properties of aluminium-borax have not been found in the literature. As a passive film of Al_2O_3 is formed on the surface of aluminium, corrosion resistivity of aluminium and aluminium alloys is high at atmospheric conditions (Spencer, Fabijanic, and Zhang 2009). However, chloride ions cause a high corrosion rate of these passive films (Szklarska-Smialowska 1992). Galvanic corrosion between the aluminium and the reinforcements can occur. selective corrosion could happen at the interface as well. Pitting corrosion is observed in aluminium-SiC mainly around SiC. It is known that various structures of passive films can occur on Al and Al alloys (Liu, Meng, and Cheng 2009). These structures could change the electrochemical behaviour of Al. Thus, the corrosion resistance behaviour of Al alloys could be affected. The passive film can be attached by chloride ions and this causes pitting corrosion and studied in detail in the literature (Rao and Rao 2004). Pitting initiation and the film breakdown depend on the characteristics of passive films.

In this work, aluminium was mixed with a different mass ratio of borax (5, 10, 15 and 20%) by casting at a constant temperature of 800 °C at different holding time (30 min, 45 min and 60 min). Corrosion behaviours of Al with varying borax content obtained at different temperature were characterised. As pitting corrosion of Al and Al alloys occurs in chloride included media, corrosion resistivity of Al matrix with borax reinforcements are studied in NaCl electrolyte by potentiodynamic polarisation. The corrosion rate of Al-borax matrix was compared with that of pure Al (99.9%) and commercial Al (Al 7075).

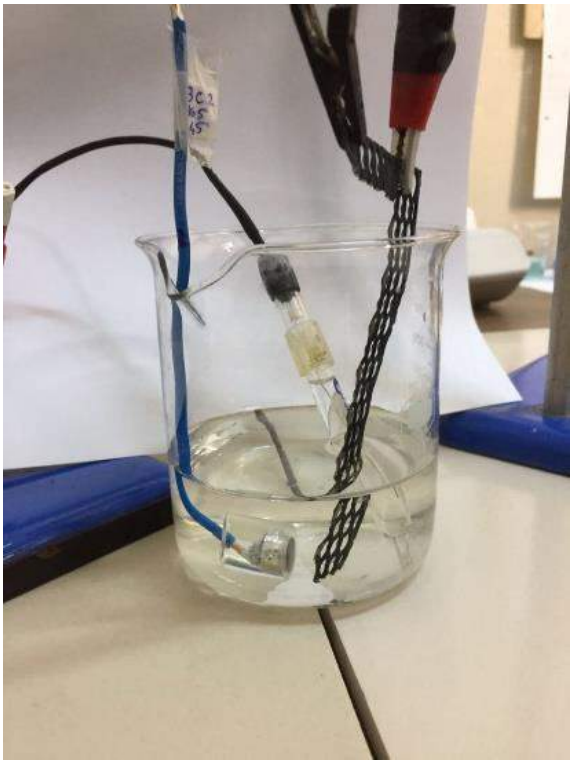
METHODS

Aluminium matrix composites were prepared by the addition of borax particles into pure Al (99.9%). The composite material tested in this study was fabricated from 99.9% Al with 5, 10, 15 and 20 wt.% of borax added as reinforcements. The specimens were cast at 800 °C at different holding time. Particles were added into the alloy melt at 800 °C. The mixture was stirred rigorously in order to obtain a homogenous mixture. Stirring was applied by an in-house made apparatus with a rod. The end of the rod has a four branch stirring shaft. A final slag was cleaned before casting into permanent steel moulds. Samples were cut 1 cm diameter from each cast bar as illustrated in Figure 1a. One surface of aluminium and aluminium-borax specimens were attached to the copper wire with aluminium tape to make electrical contact. The sides and back surfaces of the Al-borax specimens were sealed in epoxy resin (see Figure 1b). Corrosion testings were carried out on an epoxy mount that were ground to 1000 grit, cleaned by ethanol, leaving a surface to be exposed to NaCl bath. After uncovered surfaces of the specimens were ground with SiC papers, they were polished with diamonds suspensions. The specimens were rinsed with deionised water and methanol before immersed in a beaker having 3 wt % NaCl solution where they are exposed to air at room temperature (given in Figure 1c).

All the corrosion tests were performed using AMETEK VersaSTAT 3 potentiostat Instrument (Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN, USA). Pure Al (99.9 %), commercial Al (AL7075) and Al-borax were tested as the working electrode in a standard three-electrode at a scan rate of 10 mV s-1. An Ag/AgCl electrode was used as the reference electrode and all potentials reported in this work are against this reference electrode. A mesh metal was used as

the counter electrode (Figure 1c). All measurement in this work were conducted at room temperature (21 ± 2 °C).





(a)



(b) (c)

Figure 1: Images of a) a typical cast Al-borax composite and an epoxy covered specimen b) composite electrodes tested in this work. c) Photo of a representative three-electrode system worked with a potentiostat to measure corrosion behaviour of the electrodes.

RESULTS AND DISCUSSION

The cyclic voltammograms of the composites heated at 800 °C for 30 minutes are illustrated in Figure 2a. All curves in Figure 2 have the familiar form for composites showing a corrosion potential (E_{corr}) and after that, a passive region is observed until around -0.65 V. Upon increasing polarisation potential, the anodic current density which is related to the pitting potential increases. Therefore, the passive films of all materials (monolithic Al and Al-borax composites) are damaged. Polarization curves for Al-borax matrix composites with different mass fractions were measured. For all tested, the corrosion potentials are slightly changed from 0.87 V to 1.03 V and this change is not directly related to the number of particles in the Al matrix. This suggests that the presence of the borax particles causes a significant galvanic action

due to the insulating nature of the particles (Trowsdale et al. 1996) Typical cyclic polarization curve for the neat aluminium (99.9%) is shown in Figure 2b in order to compare the polarization behaviour of Al-borax composite with that of unreinforced Al. The similarity of corrosion potential values (E_{corr}) of Al and that of Al composites indicate that the corrosion properties of the specimens were generally controlled by the corrosion of aluminium. The main difference between polarisation of neat Al and Al-borax composites is corrosion current density values which are tabulated in Table 1.

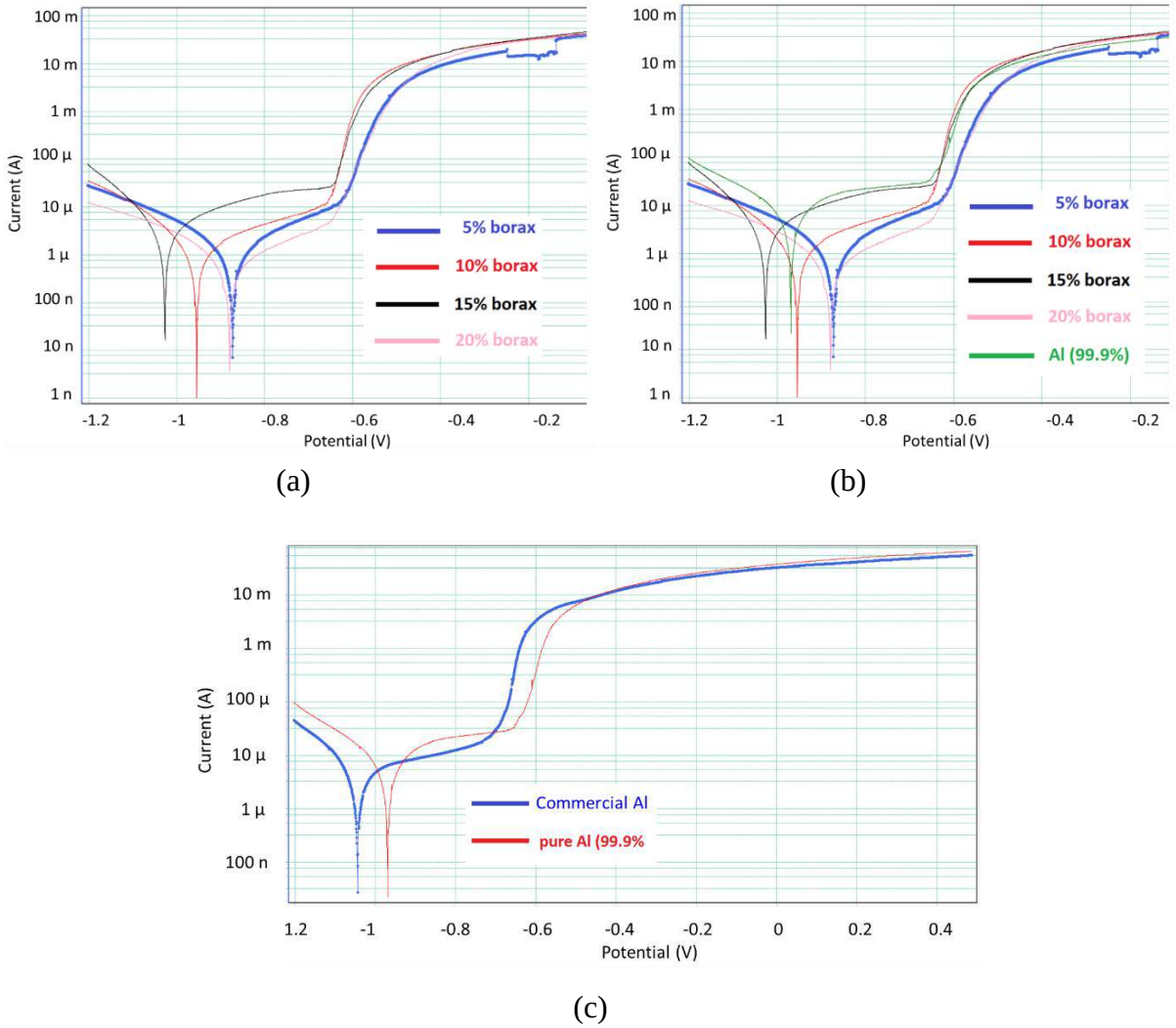
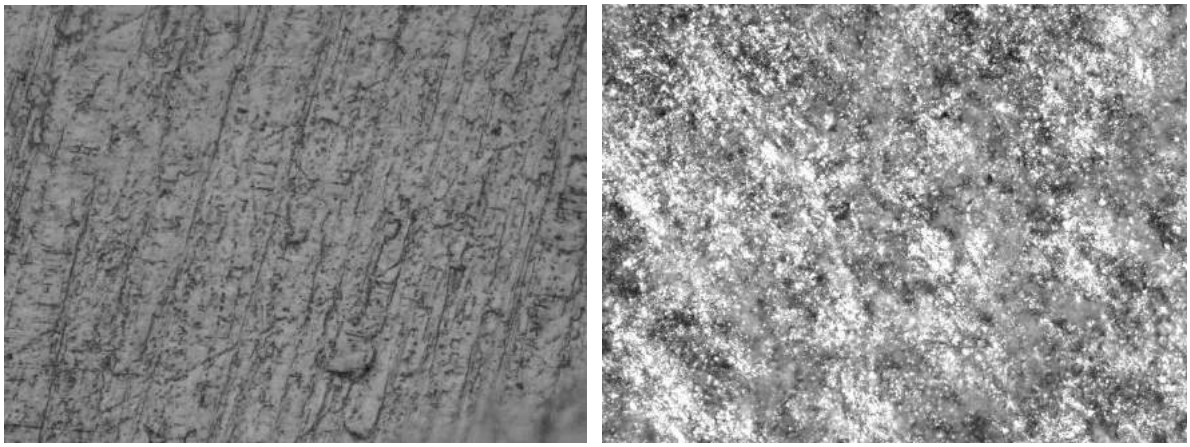


Figure 2: Linear polarisation curves of a) aluminium-borax composites (heated at 800 °C for 30 min) and b) their comparison with neat Al (99.9%) in 3 wt% NaCl solution (potential scanning rate: 10 mV s-1). c) Cyclic polarisation curves of pure aluminium and commercial Al in 3 wt% NaCl solution (potential scanning rate: 10 mV s-1).

Corrosion potential (E_{corr}) is a mixed potential where the rate of anodic reaction of material equals the cathodic rate and net current flowing is minimum. Corrosion current (i_{corr}) is the current point in which corrosion potential occurs. E_{corr} and i_{corr} are two critical parameters connecting the fundamental corrosion behaviour of materials. The state of corroding materials is indicated by the corrosion potential. the corrosion current is related to the corrosion rate. E_{corr} and i_{corr} can easily be found by the point in which the two Tafel slope of the oxidation and reduction reaction meet. Corrosion rate can be calculated with corrosion current density. Cyclic polarisation of neat Al is compared with that of commercial Al in Figure 2c. Figure 2b clearly illustrates that corrosion current density of neat Al is higher than that of all other matrix composites as the polarisation curve of neat Al (green line in Figure 2b) is at higher current density than others. As aluminium reinforced with borax presents lower corrosion current densities (around 1 µA cm-1) than neat and commercial aluminium (around µA cm-1) the

corrosion resistivity of Al matrix with borax particles are higher than neat and commercial aluminium. Figure 2a and Table 1 illustrates that the mass ratio of borax particles is not directly related to the corrosion current of the matrix. Therefore, the dispersion of particles could dominate corrosion rates of Al-borax materials.



(a) (b)

Figure 3: Optical micrographs showing surface of a) pure Al (99.9%) before polarisation and b) Al-borax composite materials after cycle polarisation test in NaCl (500× magnification).

Table 1: E_{corr} and i_{corr} parameters obtained from the Tafel plot of Figure 2 and Figure 4 in artificial seawater depending on heating time and reinforcement ratios. Corrosion rates were calculated from the corrosion current.

	Time (minutes)	Ratio of borax in Al	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	i_{corr} (µA cm^{-2})	Corrosion rate (µm/year)
Borax	30	5%	-0.87	1.26	35.8
		10%	-0.96	0.89	25.3
		15%	-1.03	1.58	44.9
		20%	-0.88	0.25	7.10
	45	5%	-1.06	1.55	44.0
		10%	-0.85	0.61	17.3
		15%	-0.90	0.45	12.8
		20%	-0.99	1.26	35.8
	60	5%	-1.01	1.62	46.0
		10%	-0.89	0.39	11.1
		15%	-0.91	1.12	31.8
		20%	-0.92	0.49	13.9
Pure Al (99.9%)			0.98	4.89	138
Commercial Al			1.06	3.89	110

Figure 3a is microscopic images of neat aluminium before polarisation in 3 wt.% NaCl solution. As microstructure is not focused on this research, some scratches which are negligible for corrosion test are observed due to the grinding process. After polarisation of Al-borax composites in NaCl solution, pitting corrosion of Al-borax was observed and a representative image of Al-borax composite is illustrated in Figure 3b.

Linear sweep voltammetry technique was applied to obtain Tafel plot of borax reinforced Al obtained by heating at 800 °C at different times (30, 45 and 60 minutes). Polarisation curves of composites by heating for 45 and 60 minutes are given in Figure 4. Corrosion potential and corrosion current densities of them are calculated from Figure 4 and tabulated in Table 1. When the corrosion rates of composites with various mass ratio obtained by applying heat for 30 minutes are compared with the results shown in Figure 4, it could be seen that there is no trend between holding time and corrosion current densities. It can be concluded that holding time cannot directly effect corrosion resistivity of Al-borax matrix at 800 °C, again probably it is more related to the dispersion of borax particles in Al.

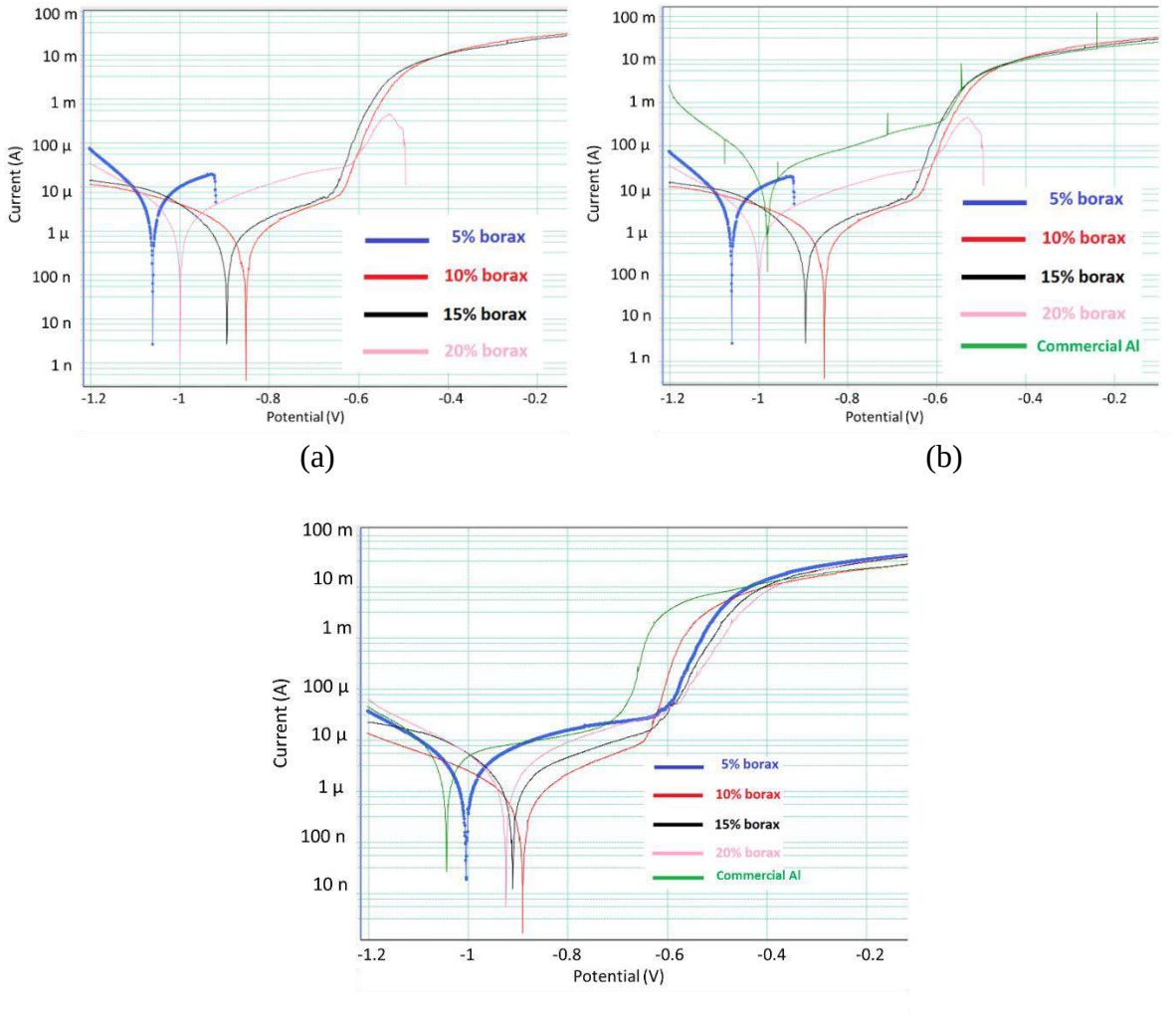


Figure 4: Linear polarisation curves of a) aluminium-borax composites (heated at 800 °C for 45 min), b) their comparison with neat Al (99.9%) and c) aluminium-borax composites (heated at 800 °C for 60 min) in 3 wt% NaCl solution (potential scanning rate: 10 mV s-1).

The corrosion rate of aluminium is 138 µm/year and it is more than all composites tested in this work for example pure aluminium is about 20 times more susceptible to corrosion than Al-borax (20 wt.% borax in Al) composite heated at 800 for 30 minutes (see Figure 2 and Table 1). Composites are more corrosion resistive than neat and commercial aluminium. The weakest corrosion resistivity of material presented in this work is 46 µm/year obtained for 5 wt% borax in aluminium matrix composite heated for 60 minutes. Even this composite is more than twice more corrosion resistive than commercial aluminium (110 µm/year).

CONCLUSIONS

Engineering applications require strong materials but they should be light and inexpensive to fabricate large scales. It is known that aluminium has good strength to weight ratio. Therefore, they are suitable for aerospace and automobile applications. As monolithic material systems are not perfect for general engineering systems which require different properties, metal matrix composites are combined for different characteristics. High wear resistance, high stiffness, high specific strength, required thermal behaviour and good damping capacities could be tailored by combining reinforcement with the metal matrix. Al has been reinforced with borax in this study and their corrosion properties have been tested in NaCl solution. Because corrosion behaviour of Al-borax composite has not been studied in the literature.

In this study, aluminium was reinforced with a different borax ratio (5, 10, 15 and 20%) by casting at 800 °C for different holding time (30, 45 and 60 min). The metal matrix composites were transferred to 3 wt. % NaCl for corrosion test. Linear polarisation curves of the materials were obtained. Al-borax composite had pitting corrosions after polarisation in chloride including media. The corrosion current of borax reinforced aluminium matrix composites was much less than that of neat Al (99.9%) and a commercial Al. Upon increasing either the ratio of borax particles in Al or heating time does not affect the corrosion rate of composites.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author thanks Necip Fazil Yilmaz, Musa Yilmaz for providing samples and also M. Yakup Hacıibrahimoğlu and Metin Bedir for helpful discussion.

REFERENCES

Alizadeh, M, and M H Paydar. 2010. "Fabrication of Nanostructure Al/SiCP Composite by Accumulative Roll-Bonding (ARB) Process." *Journal of Alloys and Compounds* 492(1–2): 231–35.

Bobić, B, S Mitrović, M Babić, and I Bobić. 2010. "Corrosion of Metal-Matrix Composites with Aluminium Alloy Substrate." *Tribology in industry* 32(1): 3–11.

Bodunrin, Michael Oluwatosin, Kenneth Kanayo Alaneme, and Lesley Heath Chown. 2015. "Aluminium Matrix Hybrid Composites: A Review of Reinforcement Philosophies; Mechanical, Corrosion and Tribological Characteristics." *Journal of materials research and technology* 4(4): 434–45.

Gavgali, Mehmet, Burak Dikici, and Cagri Tekmen. 2006. "The Effect of SiCp Reinforcement on the Corrosion Behaviour of Al Based Metal Matrix Composites." *Corrosion Reviews* 24(1–2): 27–38.

HAN, Hui, Jun LI, Lijuan JIAO, and Nan Li. 2007. "Study on the Application of Ceramic-Metal Composite Materials in Bulletproof Field [J]." *Materials Review* 2.

Kalaiselvan, K, N Murugan, and Siva Parameswaran. 2011. "Production and Characterization of AA6061–B4C Stir Cast Composite." *Materials & Design* 32(7): 4004–9.

Katkar, V A, G Gunasekaran, A G Rao, and P M Koli. 2011. "Effect of the Reinforced Boron Carbide Particulate Content of AA6061 Alloy on Formation of the Passive Film in Seawater." *Corrosion Science* 53(9): 2700–2712.

Koli, Dinesh Kumar, Geeta Agnihotri, and Rajesh Purohit. 2015. "Advanced Aluminium Matrix Composites: The Critical Need of Automotive and Aerospace Engineering Fields." *Materials Today: Proceedings* 2(4–5): 3032–41.

Liu, Y, G Z Meng, and Y F Cheng. 2009. "Electronic Structure and Pitting Behavior of 3003 Aluminum Alloy Passivated under Various Conditions." *Electrochimica Acta* 54(17): 4155–63.

Qu, Xuan-hui, Lin Zhang, W U Mao, and Shu-bin Ren. 2011. "Review of Metal Matrix Composites with High Thermal Conductivity for Thermal Management Applications." *Progress in Natural Science: Materials International* 21(3): 189–97.

Rao, K Srinivasa, and K Prasad Rao. 2004. "Pitting Corrosion of Heat-Treatable Aluminium Alloys and Welds: A Review." *Trans. Indian Inst. Met* 57(6): 593–610.

Spencer, K, D M Fabijanic, and M-X Zhang. 2009. "The Use of Al–Al2O3 Cold Spray Coatings to Improve the Surface Properties of Magnesium Alloys." *Surface and Coatings Technology* 204(3): 336–44.

Szklarska-Smialowska, Z. 1992. “Insight into the Pitting Corrosion Behavior of Aluminum Alloys.” *Corrosion science* 33(8): 1193–1202.

Trowsdale, A J et al. 1996. “The Influence of Silicon Carbide Reinforcement on the Pitting Behaviour of Aluminium.” *Corrosion Science* 38(2): 177–91.

Yigezu, Belete Sirahbizu, Manas Mohan Mahapatra, and Pradeep Kumar Jha. 2013. “Influence of Reinforcement Type on Microstructure, Hardness, and Tensile Properties of an Aluminum Alloy Metal Matrix Composite.” *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 1(04): 124.

TUZ FABRİKASI ATIĞI OLAN UÇUCU KÜL VE ORGANİK BAZLI POLİMERDEN KOMPOZİT ELDESİ

[1]Zehra Gülten Yalçın, [1]Mustafa Dağ, [2]Ercan Aydoğmuş, [1]Mustafa Bayram

1Çankırı Karatekin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Uluyazı Kampüsü Merkez/Çankırı

(zaltin@karatekin.edu.tr, mudag@karatekin.edu.tr, mstfbyrm288@gmail.com)

2Elazığ Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Elazığ (ercanaydogmus2016@gmail.com)

ÖZET

Bu çalışmada, ticari poliester ham maddeye tuz fabrikası atıkları farklı oranlarda eklenerek polimerik kompozit malzemeler üretilmiştir. Çankırı'da bulunan tuz fabrikası atıkları (kil ve kül atığı) ve Eti Maden'den temin edilen üleksit, kolemanit, tinkal gibi cevherler ve bu cevherlerin sulu atıkları çalışmalarda kullanılmıştır. Elde edilen ürüne katkı ve dolgu malzemesi olarak atıkların belli oranlarda katılması ve deney şartları optimize edilmiştir. Deneysel çalışmalar oda sıcaklığında 25 °C, 1 atmosfer basınçta, 500 devir/dakika karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Katkı ve dolgu maddelerine göre reaksiyon süresinin 30 ile 300 saniye arasında değiştiği görülmüştür.
Elde edilen polimerik kompozit ürünler için FTIR spektrumunda çapraz bağ yapıları, SEM analizinde gözeneklilik ve morfolojik yapısı, DSC-TGA analizlerinde termal kararlılığı incelenmiştir. Ayrıca mekanik mukavemet, sertlik, ısıl iletkenlik, yanmazlık gibi karakteristik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen polimerik kompozit malzemelerin endüstriyel uygulamalarda hammadde olarak kullanılması amaçlanmaktadır.

ABSTRACT

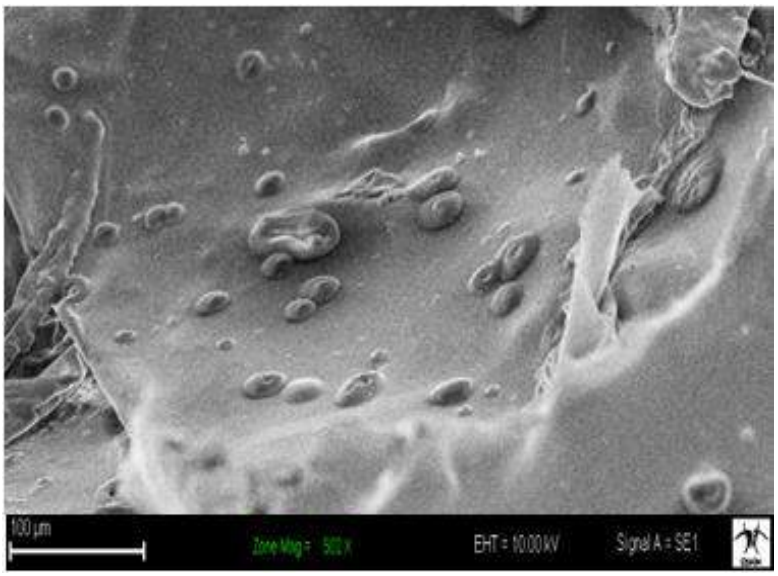
In this study, polymeric composite materials were produced by added to commercial polyester raw material at different rates of salt factory waste. Salt factory wastes (clay and ash waste) in Çankırı and ore such as üleksit, kolemanit, tinkal obtained from Eti Maden and aqueous wastes of these ore were used in the studies. The addition of certain amounts of wastes and test conditions were optimized as additives and fillers. Experimental studies were carried out at room temperature at 25 °C, 1 atmosphere pressure at 500 rpm mixing speed. The reaction time varies between 30 and 300 seconds according to additives and filling materials. Crosslink structures in FTIR spectra for polymeric composite products obtained, For the obtained polymeric composite products, cross-linking structures in FTIR spectrum, porosity and morphological structure in SEM analysis, thermal stability in DSC-TGA analysis were examined. In addition, characteristics such as mechanical strength, hardness, thermal conductivity and non-combustibility were investigated. The resulting polymeric composite materials are intended to be used as raw materials in industrial applications.

YÖNTEMLER

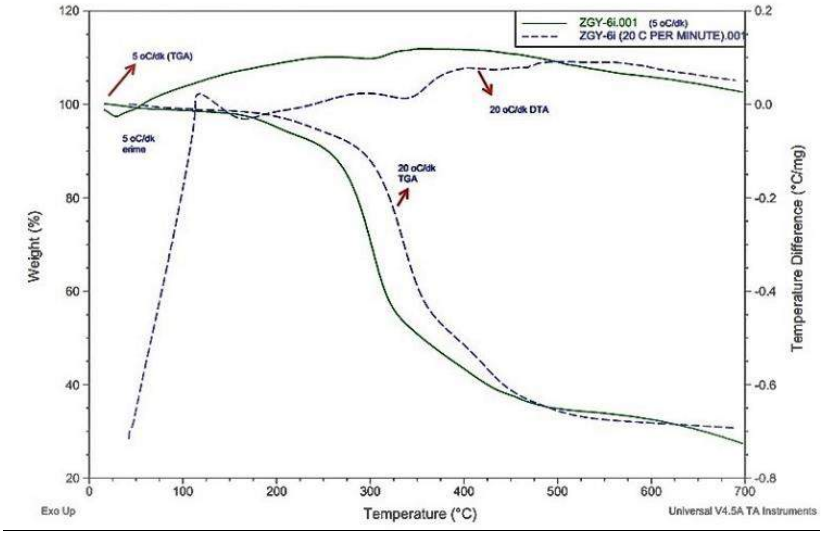
Bu çalışmada, ticari poliester ham madde ile kütlece % 5, % 15, % 25, % 35 ve % 45 oranlarında endüstriyel atıklar, katkı ve dolgu maddeleri optimum şartlarda karışıma eklenmiştir. Kolemanit, üleksit, tinkal, kil ve kül endüstriyel atıklarının polimer kompozit üretiminde etkisi bu kapsamda incelenmiştir. Deney şartları ve katalizörlerin optimizasyonu yapıldıktan sonra karışıma ilave edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Üretilen polimerik kompozit malzemenin yoğunluğu 80 kg/m^3 ile 800 kg/m^3 arasında çalışılmıştır. Atıkların yüksek oranlarda kullanımı (% 45) hem kapalı gözenek sayısını hem de yoğunluğu artırmıştır. Bunun yanında malzemenin işlenebilirliği ve sertlik özellikleri de olumsuz etkilenmiştir. Düşük oranlarda kullanımda (% 5) ise polimerik kompozit malzemenin yapısında gözlenebilir bir değişiklik görülmemiştir. Endüstriyel atıkların optimum kullanım oranı % 15 ile % 25 arasında olduğu görülmüştür. Bu aralıkta standartlara göre istenilen özelliklerin iyileşmesi atığın cinsine göre önemli katkılar sağlamıştır.
Örneğin Şekil 1'deki grafikte tuz fabrikası atığı % 45 oranında kullanılmıştır. Polimerik kompozit malzemenin yanmazlık özelliğine olumlu etki etmesine rağmen endüstriyel kullanımda işlenebilirliğine olumsuz etki etmiştir. Optimum oranlarda kullanımda ise hem ekonomik hem de istenilen standartlarda kalınmıştır. Şekil 2'de TGA analizinde görüldüğü gibi 200 ℃ sıcaklığına kadar fiziksel, daha yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal bozunmalar görülmüştür. 700 ℃ sıcaklıkta ise görüldüğü gibi inorganik katkılar kalmaktadır.



Şekil 1. Elde edilen kompozit malzemenin SEM görüntüleri



Şekil 2. Elde edilen kompozit malzemenin TGA-DSC analizleri

SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen kompozit malzemelerin optimizasyon çalışmaları yapılarak kütlece katkı ve dolgu maddelerinin miktarları belirlenmiştir. Polimerik kompozit ürünün bağ yapısına FTIR spektrometresiyle incelenmiştir. Termal kararlılığına TGA ve DSC analizlerinde bakılmıştır. Isıl iletkenliği ve yanmazlığı standartlara göre karşılaştırılmıştır. Mekanik mukavemeti kullanım amacına uygun malzemelerle karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada dolgu ve katkı maddelerinin polimerik kompozit malzemenin yoğunluğuna, ısıl kararlılığına, yanmazlığına ve sertliğine olumlu etki yaptığı görülmüştür. Ancak reaksiyon süresinin artması, kapalı gözenek yapısı ve sertlik gibi istenilmeyen etkilerin de giderilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

KAYNAKLAR

Bağcı, İ. 2006. Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.

Cheng, H., Reuse research progress on waste clay brick, Procedia Environmental Sciences, 31, 218-226, 2016.

Demirdag, S., The Effect of Using Different Polymer and Cement based Materials in Pore Filling Applications on Technical Parameters of Travertine Stone, Construction and Building Materials, 23, 522–530, 2009.

Borlu Yapı Malzemeleri ve Borlu Emprenye Kimyasalları

Boron in Impregnated Chemicals and Construction Materials

Wood and Boron: A Natural Harmony

S. Nami Kartal[1], Evren Terzi[2]

[1]Professor Dr., Istanbul University-Cerrahpasa, Faculty of Forestry, Forest Industrial Engineering Dept of Forest Biology and Wood Protection Technology (e-mail: snkartal@istanbul.edu.tr)

[2]Associate Professor Dr., Istanbul University-Cerrahpasa, Faculty of Forestry Forest Industrial Engineering, Dept of Forest Biology and Wood Protection Technology (e-mail: evrent@istanbul.edu.tr)

ABSTRACT

As one of the world's most sustainable building materials, wood serves as a carbon sink and it is considered the only building materials that is renewable and has a positive impact on the environment. Wood under proper conditions might be degraded by fungi and insects; however, wood protection techniques help wood and wooden structures increase service life. Since extending the life of wooden structures is an important topic, there are various approaches available to diminish the susceptibility of wood and wooden structures to biodegradation such as preservative treatments with protecting compounds.

Boron is a vital element that serves to keep the planet "green" since it is essential for plants, and humans; however, boron has also a property of broad-spectrum efficacy to control biodeterioration of wood. Boron compounds used in a wide range of industrial and consumer applications have been long considered as wood preservatives as well due to their bio-efficacy against termite and insect attack and fungal growth and their minimal toxicity to the environment and mammals from health perspective. There are several types of boron-based wood preservatives used to treat solid wood, and engineered wood products i.e. composites and board materials. Boron-based wood protecting compounds may create affordable, durable and safe treatment systems to protect wooden constructions from biotic and abiotic factors that degrade wood. On the other hand, boron compounds in many applications may contribute to energy-efficient building practices. In spite of various kinds of wood preservatives with boron, combination of boron compounds with some other biocides or water repellents might also extend service life of boron-treated wood products in particularly outdoor applications.

This paper deals with traditional and novel boron wood preservatives to protect wood and wood based engineered materials. Our aim is to introduce the benefits of boron compounds in wood protection area and give information on novel boron systems such as combinations and raw boron minerals to protect solid wood and wood plastic and wood-based composites.

INTRODUCTION

Why Is Wood Environmentally Friendly Natural Material?

Chemically, wood is best described as a three-dimensional biopolymer composite material composed of an interconnected network of cellulose, hemicelluloses, and lignin along with small amounts of extractives and inorganics (Rowell et al. 2005). Wood as a material can be defined as a natural, sustainable, and organic composite illustrated by its hygroscopic behavior, orthotropic formation, and variable natural durability (Verbist et al. 2018). Wood was one of

the first natural materials human being learned to use, and it's never lost its popularity. These days, wood is particularly prized for being a natural and environmentally friendly product.

Wood as a natural material has been used for many applications since the beginning of the human race. Even though many sources indicate that wood is a renewable material; in fact, trees are renewable instead (Rowell 2007). Wood has remained an important substance throughout human history because of its unique and useful properties. Wood is recyclable and biodegradable as well as it comes from renewable sources called trees. These characteristics generally accepted as good for the environment. The most environmentally friendly characteristic of wood may be its important role in "carbon sequestration". Trees trap great amount of carbon from atmospheric carbon dioxide, a greenhouse gas affecting global climates as known, thus they are considered to be important sinks of carbon, reducing and improving global warming issues (Risbrudt 2005).

Since it is sustainable and carbon-neutral resource, wood has the potential to displace part of our "petroleum-based" economy with "carbohydrate-based" economy because of its ability to be transformed into liquid biofuels or monomers (Beecher 2007). In addition, wood materials have unique end-of-life properties. Apart from its recycling by-products, wood is increasingly used as a substitute for fossil fuels, providing a renewable energy source, which basically returns to the atmosphere the CO_2, it originally removed (Tackle Climate Change: Use Wood 2012). It is known that trees use carbon (CO_2) to produce wood, and construction materials made from wood continue to store carbon for as long as they exist. The ability of wood to store great quantities of carbon for long periods provides a substantial advantage over steel and concrete-based materials.

The use of wood and wood-based building materials are associated with lower fossil and process-based emissions when compared to non-wood building materials. Since the environmental impacts of construction materials have become increasingly important, the preference for wood products has increased because such natural materials are an excellent environmental choice. Studies to compare the environmental impact of a construction by wood, steel, and concrete and to evaluate the environmental effects at all stages such as material obtaining, manufacturing, on-site construction, and withdrawing at the end of the service life of the construction have showed that construction with wood uses less energy, represents less global warming potential and has fewer influences on the environment than the other construction materials (Zylkowski 2002).

Wood is a good building material because of its desirable physical and mechanical proper- ties; high strength-to-weight ratio; good insulating properties against heat, sound, and electricity; and ability to absorb and dissipate moisture. The abundance of wood and our ability to construct wood structures with simple equipment and readily available labor have made wood-framed buildings highly cost effective. Also, wood has the best environmental profile among building materials. It is a renewable resource (Bhatia 2002). However, like every organic material, wood can be affected by several types of deterioration agents under suitable conditions. Wood can be subject to biologic deteriorations by fungi or insects, and the chemical and physical agents (e.g., weathering and fire) or by the wood aging over time. Wood deterioration affects the safety and long-term performance of wooden structures, by reducing their service life. Therefore, it is vital to inhibit the development of wood deterioration agents and to protect wood to increase its service life (Verbist et al. 2018). Extended life spans can be achieved by using proper protection technologies that often require the use of chemicals to improve wood's biological durability and moisture resistance. Treated wood for construction, agriculture, landscaping, garden

products, marine, railway and many other applications, enjoys an extended service life and provides a good, environmentally conscious alternative to non-renewable materials.

Protecting Wood Naturally – Boron In Wood Protection

Being a naturally occurring element in soil, boron originates from minerals in the earth's crust. Boron minerals are "natural compounds" containing different amounts of boric oxide (B_2O_3) in their structures. Formed over many years as enormous deposits, borates in high concentrations are encapsulated in soil. Boron is an abundant element in soil and water, plants and animals; however, the element boron does not exist by itself in nature and occurs in combination with oxygen and other elements in salts, generally called borates. Although boron in the form of borates and other compounds is one of the essential nutrients for plants and improves the growth of organisms, it becomes toxic at elevated concentration levels because of the ability of boron to form complexes. Borates are known biostats and have been used as wood preservatives for decades, due to their efficacy against termite and insect attack and fungal growth. Borate wood preservatives are acceptable from a human health perspective since they have minimal toxicity against mammals and environment (Schlekat et al. 2004).

Wood used in harsh environments needs protection measures to increase its biological performance to many wood-degrading and destroying factors. Recent environmental concerns limit the future of conventional heavy metal-containing biocides and broad-spectrum wood preservatives. Bhatia (2002) has stated that borates are generally known to be safe materials and borate-based wood preservatives are excellent replacements for conventional wood preservatives for wood products (Wilson and Yost 2000). Due to the environmental and health issues, boron compounds have received much attention and this has already led to an increased reputation for boron compounds in the wood industry. Boron compounds are thought to be only wood preservatives capable of acting as both insecticides and fungicides and of low toxicity. Boron wood preservatives are also relatively cost-effective chemicals. Boron mobility is another advantage in most applications; however, natural solubility of boron limits use in exterior applications of boron-treated wood. On the other hand, some other boron compounds with low solubility are broadly used as wood preservatives and fire-retardants in wood-based composite materials and wood-plastic hybrid composites (Kartal 2009). The use of borate-treated wood for the structural systems in buildings can also reduce or eliminate pesticide treatments (Wilson 2001).

One of the most important functions of boron element is to keep the earth green, thus boron-based wood preservatives are generally defined as "environmentally benign". Even though elemental boron is vital for plants depending on trace amounts to thrive, and nutritionally significant for humans, it is also beneficial to control biodeterioration and biodegradation. Boron wood preservatives for treating solid wood and engineered wood products provide safe, affordable, long-lasting protection against wood-destroying agents.

Inorganic and Organic Boron Compounds for Wood Preservation

Boric acid – $B(OH)_3$: Its toxicity to mammalians is extremely low; however, it is toxic to fungi, bacteria, insects and termites (Kartal 2009; Unger et al. 2001).

Borax – sodium tetraborate decahydrate – $Na_2B_4O_7{\bullet}10H_2O$: Its toxicology and biological effects is the same as boric acid (Kartal 2009; Lloyd and Pratt 1997).

DOT – Timbor – $Na_2B_8O_{13}•4H_2O$: DOT (disodium octaborate tetrahydrate) is the most water-soluble of the commercially available borates (Laks and Manning 1997). Its toxicology and biological effects is the same as boric acid and borax (Unger et al. 2001). Its high solubility has led to the worldwide usage of DOT in the dip or pressure treatment of solid wood and panel products (Kartal 2009; Lloyd and Pratt 1997).

Boric acid, borax, and DOT are widely used in water borne wood protection systems for structural timber protected from leaching and ground contact (Kartal 2009; Laks and Manning 1997). There are various commercial DOT products under various brands such as TIM-BOR, BORA-CARE, SOLUBAR, NIBOR-D, HI-BOR, SILLBOR WOOD, POLYBOR, BOARD DEFENSE, BORASOL, TIMBERSAVER40, ARMOR-GUARD, BOR-RAM, BORATHOR, SHELL-GUARD, etc. (Kartal and Terzi 2017).

Zinc borate – $2ZnO_3B_2O_3•3.5H_2O$, Calcium borate - $Ca_2B_6O_{11}•5H_2O$: Zinc borate (Zn-borate) and calcium borate (Ca-borate) have very low solubility in water and it is unpractical to use for solid wood in pressure treatments. For this reason, they are used as a fire retardant for composite products incorporating the powdered zinc or calcium borate into the composites during blending process with glue and wood particles (Laks and Manning 1997, Wu et al. 2002, Lee 2003, Lee et al. 2004). Zinc and calcium borates are effective against fungal degradation and termite attack (Wu et al. 2002). The solid Zn-borate slowly dissolves to give low levels of Zn-borate in the liquid phase and finally hydrolyses to form zinc hydroxide and boric acid which provides protection against biodegradation (Manning et al. 1997).

Inorganic boron compounds comprise formulations prepared from sodium octaborate, sodium tetraborate, sodium pentaborate, and boric acid. They are also standardized as a pressure treatment for wood used out of contact with the ground and water (Groenier and Lebow 2006).

In addition to inorganic boron-based wood preservatives, a number of organic boron wood preservatives have been commercially developed from simple inorganic borate or boric acid (Manning et al. 1997, Vinden and Romero 1997). Trimethyl borate (TMB), triethyl borate (vapor phase treatment), Borester 7 (vapor phase treatment), Boracol (pastes, bandages, and solids), triethylene glycol (pastes, bandages, and solids) are considered as important organic boron compounds to be used in the wood preservation industry (Vinden and Romero 1997).

Diffusible Boron-Based Wood Preservatives

Boron compounds are the most commonly available diffusible wood preservatives. Besides all advantages stated above, borate formulations do not impede finishes and other surface treatments in remedial treatments of wood structures. These wood preservatives are present in a range of forms including powders, gels, thickened glycol solutions, solid rods, and pastes (Lebow and Anthony 2012):

Powdered borates: These compounds are usually 98% DOT in powder form. Powdered borates can also be poured or packed into holes for internal treatments of wood structures.

Thickened glycol–borate: These formulations are normally available in a 40% or 50% DOT content.

Glycol–borate solutions: These can be applied by spraying or brushing or used to apply on cut-ends or in holes. By adding foaming agents, these formulations can be also used as foams.

Borate gels: These are currently less widely used than other diffusible boron compounds. The gel includes 40% DOT and is provided in tubes for application with standard caulking guns.

Boron rods: The most used boron formulation for remedial treatments is boron rods, from where boric acid is released in the presence of free water in wood. They are prepared from either boric acid or DOT or combination of DOT and NaF or DOT and Cu. They contain active diffusible preservatives compressed or fused into a solid for ready application into treatment holes. Application of such rods is quite easy and free of risk of spillage.

Paste formulations: Pastes have more complex mixture of actives than other types of diffusible compounds. The paste treatments can be used for internal treatment of holes by application with a caulking gun.

Gel (JECTA GEL, BORACOL etc.), paste (Cu-BOR, Cu-RAP20, MP400-EXT etc.) or rod (IMPELROD, FLUROD, COBRAROD etc.) formulations are commercially available for remedial treatments in buildings and wooden members in timber structures. Another diffusible preservative system for remedial treatments is a water-soluble copper naphthenate / boron paste.

Boron Retention Levels In Wood

Boron retention levels in treated wood for DOT in the EN 117 standard are suggested as 5.60 kg/m^3 (1.12% BAE – boric acid equivalent) for protection against termites. The AWPA U1-12 standards; however, demand a retention level of 4.50 kg/m^3 for inorganic boron compounds in above ground conditions against termites. In case of non-Formosan termites, lesser retention levels are acceptable (about 2.70 kg/m^3). Kartal (2009) states that the European standards generally demand minimum DOT retention levels of 0.76, 0.59, 0.32, and 0.30 kg/m^3 against wood degrading fungi, *Trametes versicolor*, *Gloeophyllum trabeum*, *Coniophora puteana*, and *Poria placenta*, respectively. Wood to be treated commercially with borates in the United States is generally treated with DOT at a borate retention of 2.70 kg/m^3 BAE. Freeman et al. (2009) have well reviewed that boron treatments are effective in remedial treatments where borate retention levels are 0.8-1.5 kg/m^3 to stop fungal growth.

Conclusion

Even though wood is a cost effective and environmentally suitable construction material, wood-destroying agents can challenge the durability and sustainability of wood structures. Wood preservatives are important to increase the service life of wood and timber structures. The use of broad-spectrum preservatives to protect wood material and timber structures is being restricted since such chemicals contain components that are toxic to mammals and the environment. Because of increased toxicity and environmental issues, boron compounds have been receiving a lot attention increasing their importance for the wood protection industry worldwide.

Borates have favorable environmental characteristics and are broadly used to provide protection, safety and high performance in wood constructions. Wood treated with borates is colorless; it may be machined, glued, and painted without corrosion risks. Most borate formulations are water-soluble and remain mobile in wood after treatments. Wood treated with borates is successfully used in many parts of the world where fungi, insects, termites, and other wood-destroying organisms cause major problems. Thus, borate-treated wood shows excellent performance as a building material. Borates are also cost effective and easy to use for industrial

treatments of lumber and wood based panels and composites. In treated wood, borates are colorless, non-volatile, they do not evaporate, degrade, or yield an odor during service; and are non-corrosive, requiring no special fasteners.

Briefly, borates have an ability to create affordable, durable, safe treatment systems to protect wood structures from deterioration and degradation. Borates in a wide range of applications have also a potential to contribute to energy-efficient and safe building practices for human, mammals and the environment.

Acknowledgement

The first author acknowledges the organizing committee of BORON2019 - International Symposium on Boron for their kind invitation to the symposium as an invited speaker.

References

Beecher, J. F., Wood, trees and nanotechnology. Nat. Nanotechnol. 2 466-467, 2007

Bhatia, T. K., Use of borate-treated wood as part of an IPM approach for durable and sustainable construction. In: Proceedings of the 4th International Conference on Urban Pests; Jones S.C., Zhai J., Robinson Wm. H., Eds.; pp:269-276, 2002.

Freeman, M. H., McIntyre, C. R., Jackson, J., A critical and comprehensive review of boron in wood preservation. In: Proceedings of American Wood Protection Association; 105 pp:279-294, 2009.

Groenier, J.S., Lebow, S., Preservative-treated wood and alternative products in the Forest Service. Tech. Rep. 0677–2809–MTDC, Missoula Technology and Development Center: Missoula, MT, U.S.A., 2006.

Kartal, S.N., Boron-based wood preservatives and their use. In: Handbook on Borates: Chemistry, Production and Applications; Chung M.P., Ed.; ISBN: 978-1-60741-822-1, Nova Science Publishers, Inc. 2009.

Kartal, S.N., Terzi E., Recent developments in remedial and non-pressure wood protection systems: Boron-based compounds. In: SHATIS'17 4th Int'l Conference on Structural Health Assessment of Timber Structures; Istanbul, Turkey, pp. 549-557, 2017.

Laks, P. E. and Manning, M. J., Update on the use of borates preservatives for wood composites. In: Proceedings of the Second International Conference on Wood Protection with Diffusible Preservatives and Pesticides; Forest Products Society, Proceedings No: 7284, ISBN 0-935018-90-5, 1997.

Lebow, S., Anthony, R.W, Guide for use of wood preservatives in historic structures. General Technical Report FPL-GTR-217. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 59 p., 2012.

Lee, H.L., Chen, G.C., Rowell, R.M., Thermal properties of wood reacted with a phosphorus pentoxide–amine system. J. Appl. Polym. Sci. 91(4), 2465–248, 2004.

Lee, S., Fundamental Properties of Borate-modified Oriented Strandboard from Southern Wood Species. PhD dissertation - School of Renewable Natural Resources: Louisiana State Univ., Baton Rouge, LA, 2003.

Lloyd, J. D., Pratt, J. E., The use of disodium octaborate tetrahydrate to control conifer butt rot caused by *Heterobasidion annosum*. In: Proceedings of the Second International Conference on Wood Protection with Diffusible Preservatives and Pesticides; Forest Products Society, Proceedings No: 7284, ISBN 0-935018-90-5, 1997.

Manning M. J., Lloyd J., Schoeman M., The future of diffusible preservative and pesticide systems. In: Proceedings of the Second International Conference on Wood Protection with Diffusible Preservatives and Pesticides; Forest Products Society, Proceedings No: 7284, pp; 157–168, 1997.

Risbrudt, C.D., Wood and society. In: Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Rowell R.M., Ed.; Taylor&Francis Group, ISBN 0-8493-1588-3, 2005.

Rowell, R.M., Chemical modification of wood. In: Handbook of Engineering Biopolymers-Homopolymers, Blends and Composites; Fakirov S., Bhattacharya D., Eds.; Hanser Gardner Publications, Inc. ISBN 978-1-56990-405-3, 2007.

Rowell, R.M., Petterson, R., Han, J.S., Rowell, J.S., Tshabalala, M.A., Cell wall chemistry. In: Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites; Rowell R.M., Ed.; Taylor&Francis Group, ISBN 0-8493-1588-3, 2005.

Schlekat, C.E., Hubbard, S.A., Stelljes M.E., Human and Ecological Risk Assessment of Borate-based Wood Preservatives. In: Florida Center for Environmental Solutions Gainesville, Florida. February 8 – 11, Orlando, Florida, USA, 2004.

Tackle Climate Change: Use Wood. CEI-Bois, pp: 84 http://www.cei-bois.org/wp-content/uploads/2017/06/Tackle-Climate-Change-Use-Wood-EN.pdf, 2012.

Unger A., Schniewind A.P., Unger W., Conservation of wood artifacts a handbook, ISBN: 978-3-540-41580-0, 2001

Verbist, M., Nunes, L., Jones, D., Branco, J.M., Service life design of timber structures. In: Long-Term Performance and Durability of Masonry Structures; Woodhead Publishing, pp: 311-336, 2018.

Vinden, P., J. Romero. Developments in the application of organic boron compounds. In: Proceedings of the Second International Conference on Wood Protection with Diffusible Preservatives and Pesticides; Proceedings No: 7284; Forest Products Society, Madison, WI, USA., pp: 119-126, 1997.

Wilson, A., Identifying green building products. The Construction Specifier 54(7): 24-28, 2001

Wilson, A., Yost, P., Safer pest control – Management of wood-destroying insects. Environmental Building News 9(9): 20 pp., 2000.

Wu, C.S., Liu, Y.L., Chiu, Y.S., Epoxy resins possessing flame retardant elements from silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents. Polymer 43, 4277–4284, 2002.

Zylkowski, S., 2002. Chapter 1: Introduction to Wood as an Engineering Material. APA Engineered Wood Handbook, Williamson T., Ed.; McGraw-Hill (ISBN 0-07-136029-8), 2002.

YÜKSEK BOR OKSİTLİ (B_2O_3) SIRLAR İLE ÇATI KİREMİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Süleyman Önder VARIŞLI[1] Bünyamin ÖZTÜRK[1]

[1]Gizem Frit, Seramik ARGE Merkezi, Sakarya, Türkiye

e-posta: suleyman@gizemfrit.com

e-posta: bunyamin@gizemfrit.com

ÖZET

Geleneksel çatı kiremitlere alternatif birçok ürün (Metal esaslı çatı kiremitleri, Çimento esaslı çatı kiremitleri, Bitüm esaslı çatı kiremitleri, Cam elyaf takviyeli polyester levhalar) günümüzde inşaat sektöründe çalışmaktadır, ancak kiremitlerin sahip olduğu düşük fiyat ve yüksek mukavemet avantajları sayesinde kullanımları devam etmektedir. Bu dezavantajlar; dekoratif bir ürün olmaması, lekelenmesinin çok fazla olması, düşük su emme değerine ihtiyaç duyulması, kimyasal dayanımının düşük olması, renginin zamana ve iklim koşullarına bağlı olarak değişmesi. Düşük sıcaklıklarda (900-960 ^oC) üretimi gerçekleştirilen kiremitler ile aynı anda pişebilecek, bünye ile uyumlu düşük sıcaklıkta olgunlaşan iki adet transparan frit geliştirilmiş. Düşük sıcaklıklarda eriyen yüksek bor oksitli sırlar ile kiremit yüzeylerine kaplama yapılarak lekelenme, harkort ve asit dayanımı testleri TSE standartlarına uygun şekilde yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda yüksek bor oksitli (B_2O_3) sırlar ile kiremitlerin kaplanılması ile kimyasal dayanımı yüksek, su emmesi düşük, temizlenebilmesi kolay kiremit üretimi gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Bor, Sır, Kiremit

ABSTRACT

Nowadays, many alternative (Metal roof tile, Concrete roof tiles, Bitumen roof tiles, Glass-fibre reinforced polyester sheet) products are trying to replace traditional roof tiles, however the use of roof tiles is still in use due to their low price and advantages of high strength. There are disadvantages as well as the advantages of tiles, such as; not being a decorative product, too much becoming stained, need to improve water absorption properties, low chemical resistance, color change depending on time and climate conditions. In this study, the properties of the roof tiles have been developed. At the same time, two transparent frits were improved to be fired at low temperatures (900-960 ^oC) and with low temperature compatible roof tiles. High boroxide glaze were grown at low temperatures and staining, harkort and acid strength tests were performed on tile surfaces. As a result of the tests carried out, tiles with high boroxide (B_2O_3) glazes were coated with tiles to produce more suitable properties.

Key Words: Boron, Glaze, Roof Tile

GİRİŞ

Bor mineralleri seramik sektöründe kullanımı yaygın olan bir ürünlerdir, bor kimyasallarının kullanıldığı başlıca sektörler olarak cam, seramik, tarım, deterjan ve temizlik sektörleri başta olmak üzere endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır. Türkiye Dünya bor rezervinin %72 üne sahiptir [1]. Bor mineralleri (Borik Asit, Boraks Pentahidrat) su ile hazırlanan süspansiyonlarda çözünmektedirler bu yüzden seramik sır bileşimlerimde direk kullanımı tercih edilmemektedir. Bor minerallerinin (Borik Asit, Boraks Pentahidrat) düşük ergime sıcaklarına sahip olmaları nedeni ile seramik frit reçeteleri içerisinde ergitici ajan olarak kullanılmakta ve frit üretiminin ergitiş sıcaklığını düşürmede ve enerji kullanımını azaltmakta etkin bir rol oynamaktadır. Tüm cam yapılar için silisyum dioksit gerekir, mevcut cam yapı içerisinde bor oksit silisyumun yapmış olduğu ağa zarar vermez. Bor oksit de silisyum dioksit gibi bir cam yapıcıdır, silisyum dioksitden (SiO_2) farklı olarak çok daha düşük sıcaklıklarda cam oluşumunu gerçekleştirir [4]. Ticari açıdan en önemli bor mineralleri; Tinkal, Kolemanit, Kernit, Üleksit, Pandermit, Borasit, Szaybelit ve Hidroborasit'tir [2].

Kiremit, evlerin çatılarında kullanılan bir dış cephe kaplama malzemesidir, özellikle güneş, yağmur, kar, buz, rüzgar, gürültü gibi dış etkilerden en fazla etkilenen yüzeylerdir. Kiremitlerin insan ve hayvan sağlına zararının olmaması, ısı geçirgenliğinin düşük, hasar görmesi durumunda değişiminin kolay ve maliyetinin çok yüksek olmaması beklenmektedir. Endüstriyel kirlenmenin yoğun olduğu bölgelerde korozyon hızı diğer bölgelere göre 100 kat daha büyük olabilir [5]. Kiremitlerin en büyük dezavantajı gözenekli bir yapıya sahip olmaları nedeni ile kirlenmeye ve leke tutmaya elverişlilerdir. Çatı eğiminin %30 dan daha düşük olan yerlerde kiremit kullanımı özellikle su akışını zorlaştıracağı için uygun bulunmamaktadır. Gözenekli bir yapıya sahip oluşlarından dolayı kimyasal ve fiziksel etkilere karşı dayanımları düşüktür. Düşük mukavemeti ve kırılgan oluşu sebebi ile çok fazla fire verilmektedir [3]. Ağırlığının fazla olması nedeniyle taşıyıcı sistem maliyetinin fazla olması gerekmektedir. Bu çalışmada kiremitlerin yüksek borlu fritler ile hazırlanan sır ile kaplanması ve mevcut özelliklerinin iyileştirilmesi ve ayrıca dekoratif özelliklerinin çeşitlendirilmesi amaçlanmaktadır.

YÖNTEMLER

Kiremitlerin Hazırlanması

Eskişehir İnönü bölgesinde faaliyet gösteren Akgün kiremit fabrikasından elde edilen kiremit ham granül tozları, geleneksel üretim metodları ile %20 nem içerecek şekilde hazırlandı. Kiremit çamuru 10x5x1,5 ebatlarında el yordamı ile şekillendirilerek oda sıcaklığı şartlarında kurumaya bırakıldı.

Fritlerin Elde Edilmesi

Oluşturulan frit reçeteleri 1,5 kg olacak şekilde tartımı yapılarak, homojen dağılım içim karıştırıldı ve ergitme için pota fırınına yerleştirildi. Pota fırınında 1500 ^oC 'de 50 dakika pişirilmiştir. Eriyik haldeki karışım soğuk su içerisine dökülerek şoklanmaya bağlı olarak küçük taneli frit (Cam-Seramik) malzemesi oluşturuldu.

Numune Hazırlama

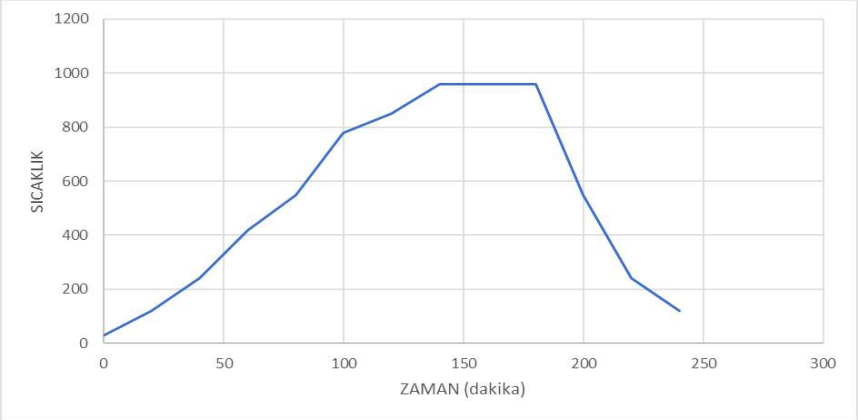
Elde edilen fritler ile 5 adet reçete kurgusu oluşturuldu, reçete kurgularının seger oranları (Tablo1) de gösterilmektedir. Belirlenen reçeteler oranlara bağlı olarak tartılıp bilyeli porselen değirmenlere şarj edilmiştir. Değirmen katkısı olarak Lamberti kimyadan tedarik edilen cmc

(karboksi metil selüloz) ve stpp (Sodyum tripolifosfat) elektrolitleri eklenerek, %35 oranında da su katkısı yapılmıştır. Öğütme işlemi jet değirmenlerde gerçekleştirilmiştir. Jet değirmende 20 dakika kadar öğütülen sırlar 63 mikron eleklerden geçirilmiştir. Yüzey uygulamasının yapılabilmesi için sır yoğunluğu 1500 gr/cm3 değerine getirilerek uygulama için hazır hale getirilmiştir.

Tablo 1: Çalışması yapılan sırların seger oranları

	K1	K2	K3	K4	K5
SiO_2	5,419	9,053	7,324	7,802	8,370
Al_2O_3	0,920	1,018	0,971	0,984	1,000
K_2O	0,116	0,006	0,058	0,044	0,026
Na_2O	0,036	0,002	0,018	0,013	0,008
CaO	0,018	0,028	0,023	0,024	0,026
MgO	0,001	0,436	0,229	0,286	0,354
B_2O_3	0,227	4,351	2,389	2,932	3,576
ZnO	0,216	0,000	0,103	0,074	0,041
Li_2O	0,483	0,529	0,507	0,513	0,520
BaO	0,130	0,000	0,062	0,045	0,024

Bütün sır denemeleri, pistole ile minyatür kiremit altlıklar üzerine uygulanmıştır. Uygulamayı yaparken sırların yüzeye daha iyi tutunum sağlaması için bağlayıcı içerikli ürün olarak Euro kimya firmasının Primer-001 ürünü kullanılarak, sırların bünye üzerine daha güçlü bir şekilde bağlanması sağlanmıştır. Bütün numuneler 3 gram sır ile kaplanılmıştır. Sırlanması tamamlanan kiremitler etüvde 1 saat kurutulup Nabertherm marka fırında 960 ºC de 4 saat pişirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1: Pişirim yapılan fırın sıcaklık-zaman eğrisi

Isı Mikroskobu Analizi

Kiremitlerin sırlanmasında kullanılmak üzere iki frit geliştirildi, bu iki fritlerden bir tanesi yüksek borlu ve çok düşük sıcaklıklarda olgunlaşan bir frit (A FRİT), diğer frit (B FRİT) daha sert ve ama içerisinde yüzeyi yaymak ve canlılık vermek için kullanılan çinko oksit ve baryum oksitleri var. Elde edilen bu fritlerin ergime davranışlarının incelenmesi için Expert System ısı mikroskobu cihazında analizleri yapılmıştır.

Harkort Testi

Harkort testi seramik sektöründe sır ile bünye arasındaki uyumu incelemek için kullanılır. Yüksek bor oksitli sırlar ile kaplanıp pişirimi yapılan kiremitlerin bünye ile sır arasındaki uyumun gözlenmesi için numuneler sırası ile 150ºC-175ºC-200ºC sıcaklıklarda 4 saat bekletildikten sonra etüvden çıkarılıp oda sıcaklığındaki suyun içerisine atılıp su içerisinde bir saat bekletilmiştir. Suyun içerisinden çıkarılan numunelerin yüzeylerine mürekkep uygulanarak herhangi bir çatlak oluşup oluşmadığı gözlenmeye çalışılmıştır (TS EN ISO 10545-9).

Asit Testi

Asit testi kiremitlerin maruz kalabileceği kimyasallar veya endüstriye yakın yerleşim yerlerinde oluşan hava kirliliğinin yaratmış olduğu korozif ortamı modelleyebilmek için kullanılmıştır. Asit testi için %18 lik HCl çözeltisi hazırlanmıştır. Kiremit yüzeylerine plastik borular cam macunu ile sabitlenerek, sırsız kiremit numunesi ve sırlı numunelerin üzerindeki plastik boruların içerisine 10 ml asit çözeltisi koyulmuştur. Asit çözeltisi numunelerin yüzeyinde 48 saat durduktan sonra, yüzeyler temizlenerek incelenmiştir.

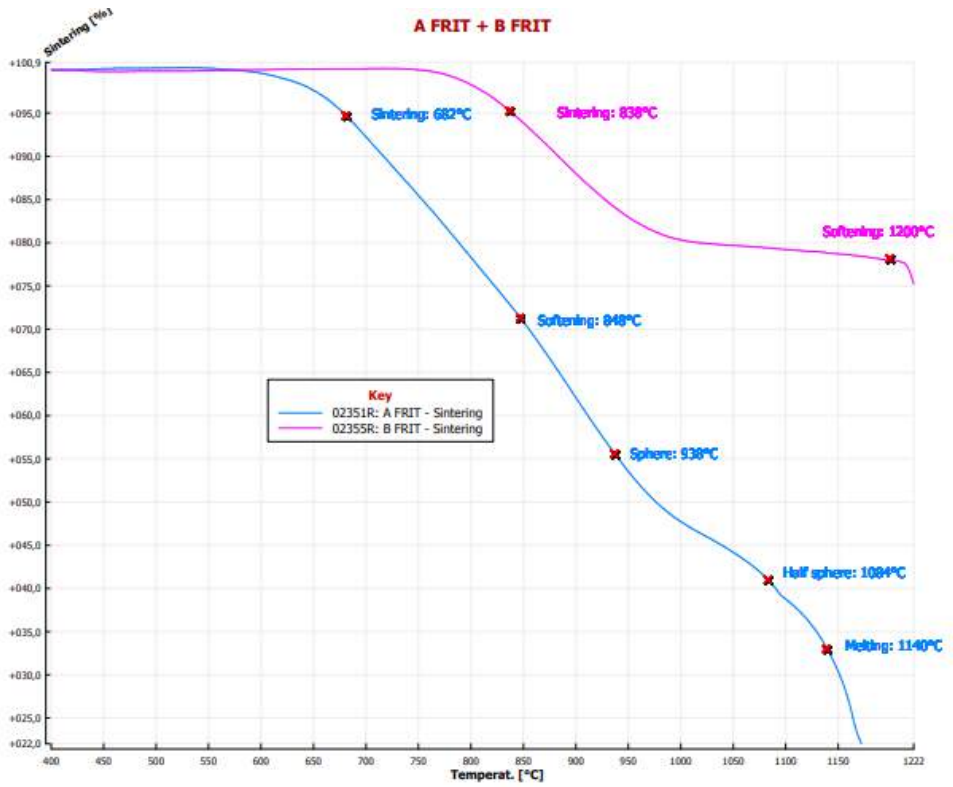
BULGULAR VE TARTIŞMA

A ve B fritleri kiremit üzerine %95 frit-%5 kaolen ile hazırlanan sır uygulamalarında;

A fritinin ısı mikroskobu grafiğinde de görüleceği gibi (Şekil 2) ergime sıcaklığının düşük oluşu sebebi ile kiremit yüzeyde iğne deliği oluşumuna ve lekelenme kabiliyetinin iyi olmadığı gözlemlenmiştir.

B friti ile yapılan yüzey kaplamasında refrakter karakterde bir yüzey elde edilmiştir. Tek başına sır içerisinde kullanılması uygun değildir.

Bu iki fritin birlikte kullanımı ile hem yüzey düzgünlüğü, iğne deliği oluşumunun azaltılması ve lekelenme kabiliyetinin güçlendirilmesi için farklı oranlardaki (%65 A frit-%30 B frit) (%75 A frit-%20 B frit) (%85 A frit-%10 B frit) karışımları ile yüzey uygulamaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2: A ve B fritlerinin ısı mikroskobu grafikleri

Tablo 2: Kiremit ve sırlı yüzeylerin L-a-b renk değerleri

	Kiremit	K1	K2	K3	K4	K5
L	46,13	69,12	46,33	46,94	47,12	44,23
a	21,92	7,26	21,87	21,37	20,65	18,06
b	23,22	5,93	15,12	18,99	17,63	15,22

Harkord testlerinde 150ºC-175ºC-200ºC de 4 saat bekletilen numunelerin suya atılıp yüzeyleri incelendiğinde herhangi bir çatlak gözlemlenmemiştir.

Yüzeylerin asetatlı kalem ile çizilirek temizlenebilirlik testi yapıldığında sırsız kiremit yüzeyinin çok fazla leke tutduğu sırlı yüzeylerin kolay temizlenebildiği görülmüştür (TS EN ISO 10545-14).

Asit testi sonuçlarına göre sırsız kiremit yüzeyinin zarar gördüğü ve K2 ve K5 reçetelerinin yüzeylerinde asit ile temas eden bölgelerde matlık meydana gelmiştir. K3 ve K4 reçelerinin yüzeylerinde göz ile herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 3: Asit testi sonrası kiremit yüzeyleri

SONUÇLAR

- A ve B fritleri ile yapılan kompozisyonlar dan K3 reçetesi (%65A-%30B) pinhol oluşumu, harkort dayanımı, kolay temizlenebilirliği, asite (%18 HCl) karşı dayanımı en iyi kompoziyon olduğu tespit edilmiştir.

- A ve B fritlerinin ergime davranışlarındaki fark sayesinde farklı sıcaklıklarda üretim yapabilen kiremit fabrikaları için reçete kombinasyonları oluşturulabilecektir.

- A ve B fritlerinin geliştirilmesinde düşük genleşme, düşük ergime sıcaklığı belirleyici etkenlerdir ve bu yüzden reçete kurguları toprak alkali grubu sodyum-potasyum oksit yerine yüksek bor oksit ihtiva eden asit borik (%56 B_2O_3) ile hazırlanmıştır.

- Ülkemiz kiremit üreticileri için, sırlı kiremitleri ürün portföylerine ekleyerek, müşterilerine geleneksel kiremitlerden farklı ürünler yapabilme şansı sunmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] M. Burak BULUTTEKİN ‘’BOR MADENİ EKONOMİSİ: TÜRKİYE’NİN DÜNYA BOR PİYASASINDAKİ YERİ’’ 2. Ulusal İktisat Kongresi, 20-22 şubat 2008, DEÜ BF iktisat Bölümü, İzmir

[2] Bahar DEMİREL ‘’BOR MİNERALLERİ VE ATIKLARININ ÇİMENTODA KULLANILMA STRATEJİLERİ’’ Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

[3] Mehmet Emin KURAL ‘’ÇATI KAPLAMA MALZEMELERİNİN PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ’’ 5. Ulusal Çatı & Cephe Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, 2010, İzmir

[4] Matt KATZ ‘’BORON IN GLAZE’’ Ceramıcs monthly-Techno Fıle

[5] Üneri, S. (1998), “Korozyon ve önlenmesi, Korozyon Derneği Yayını”, s.413, Ankara.

The Investigation of Boron and Copper Leaching from Vacuum-Pressure Treated Scots Pine

Serhat YILDIZ[1], Cihan ESEROĞLU[1], Sedat SÜRDEM[1], Cevdet SÖĞÜTLÜ[2], Abdulkerim YÖRÜKOĞLU[1]

[1]Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Dumlupınar Bulv. (Eskişehir Yolu 7. km), No:166 Kat:10 06520 Ankara (syildiz@boren.gov.tr)

[2]Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Ağaçişleri Endüstri Mühendisliği Bölümü 06500 Beşevler/Ankara (cevdet@gazi.edu.tr)

ABSTRACT

Boron compounds in the form of boric acid, borax or disodiumoctaborate tetrahydrate have been used as insecticide, fungicide and fire retardant in wood preservatives industry since decades. Despite the favorable characteristics of boron in wood, its high tendency to leaching is the crux of the matter in the studies of wood impregnation. Several methods have been utilized to fix the boron on the wood, yet those works have not been transferred into industrial service owing to either non-economic reasons or additional wood treatment.

The objective of this study was to investigate the leaching of boron and copper from the wood impregnated with boron-copper based solutions which were developed by our group and compare with a commercial wood preservative. Scots pine (Pinus sylvestris) woods were treated with the preservatives by vacuum-pressure impregnation system according to Bethell method. Ground impregnated wood specimens and leachates were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to determine the boron and copper amounts before and after leaching. The results indicated the improvement of the fixation particularly by octanoic acid. According to the results; all boron and some part of the copper was leached without the use of octanoic acid. However, with the use of octanoic acid, leaching of boron and copper was lowered prominently.

INTRODUCTION

Wood preservative types are classified basically as oil-borne, water-borne and organic solvent preservatives. Water is the dominant solvent in use today due to economic and safety reasons and ease of application. Most of the pressure treated systems are water borne systems and substantially most of the lumbers used for residential exterior applications, the largest market, are treated by water borne preservatives [1].

Borates (borax, boric acid, disodium octaborate tetrahydrate) are inorganic, colorless and odorless boron-based biocides, which are noncorrosive to metal fasteners and readily soluble in water. However, the boron is susceptible to rapid leaching particularly in outdoor exposure [2]. The boron compounds are well diffusible substances to the wood and as a result, they can be leached easily when in contact with water. The reason for easy diffusion and leaching of boron in wood is that the molecules cannot be fixed to the cell wall. Boron does not react with the cell wall, but can form complexes with hydroxyl groups. A significant potential site for the absorption of boron is the hydroxyls of the carboxylic acids and phenolic groups [3]. Much research has been conducted to find compounds that will complex with borates, or the use of water repellents, to reduce leaching. However, the leach resistant results reported so far appear generally poor [2].

Copper is the most commonly used component in most of the relatively modern preservatives [4]. The copper cation has been reported to be adsorbed or to form complexes with phenolic groups of lignin or cellulose [5]. There are various types of copper based preservatives as CCA

(copper-chrome-arsenic), CCB (copper-chrome-boron), ACQ (alkaline-copper-quaternary) or Copper-Azole. Traditionally copper salts were combined with chromium, as chromium fixes copper into wood and thus prevents leaching of these preservatives. Since carcinogenic nature of chromium compounds is well known, several European countries intent to forbid or limit use of chromium in wood preservatives. Therefore, amines which act like a ligand and thus affects the stability, polarity and solubility of copper amine complexes seem very efficient for fixing copper into wood as substitute for chromium [6].

Fixation is defined as the process that minimizes the leaching of preservative components from wood and is a crucial matter for lifetime of the impregnated wood. Studies report widely varying leaching rates, but generally agree that the most rapid leaching occurs within the first months of service. Leaching increases by exposing the wood to high water flow, low pH, and water-soluble organic acids as it is dependent on the properties, structure and content of the wood [5]. Inorganic boron systems offer sufficient preservation to wood in protected non-ground contact situations, particularly in building applications. However, boron compounds are prone to leaching at the outdoor applications because of environmental impacts such as rain, moisture, wind etc. The studies to reduce the leaching of boron are categorized as shown below by Obanda et al. [7]:

- Surface treatments
- Envelope treatment (over- treatment)
- Wood bulking resins and water repellants
- Organo boron compounds (boronic and borinic acids)
- Precipitation of organo soluble salts within wood
- Combination of biocides and nonbiocidal chemicals
- Metallo-borates
- Ammoniacal and amine metallo-borates
- Stabilized boroesters
- Protein borates
- Tannin auto condensation
- In situ polymerization
- Vaporization of organic boron compounds and boric acid
- Boron-silicates
- Physical modification of wood (compressive deformation)

McCutcheon et al. determined that according to the leaching test of boron-impregnated wood, although 92% of the initial amount was washed, there was still sufficient amount of boron for protective activity [8].

It is reported that from the impregnated wood treated with copper/ethanolamine solution, 15-22% of copper was leached [9]. In order to decrease leaching from Norway spruce impregnated with copper/amine/boron aqueous solutions, different carboxylic acids (octanoic, 2-ethylhexanoic, decanoic) and amines (ethanolamine, diethanolamine and triethanolamine) were used by Humar et al. Results confirmed that carboxylic acids significantly improve copper fixation. Among different carboxylic acids and amines, combination of octanoic acid and ethanolamine was found the most effective. From such wood, only 1.6% of copper was leached. However, if concentration of octanoic acid is increased in preservative solution copper fixation was even better [10].

The addition of octanoic acid improves copper and boron fixation due to its hydrophobic effect, while slightly reducing the activity against copper-tolerant fungi. Addition of boron to the copper/ethanolamine solution increases copper leaching, regardless of the boron source used.

From wood treated with copper/ethanolamine/boron solution 4% of copper was leached while specimens impregnated with copper/ethanolamine is 15% lower. On the other hand, addition of boron negatively influences copper fixation, but improves resistance against wood decay fungi [11].

METHODS

Scots pine (Pinus sylvestris), which is used widely in wood products, was selected as experimental material. The logs of wood were selected as healthy, smooth fibrous, knotless, exhibiting normal growth, undamaged by fungus and insect pest. Wood blocks were cut in dimensions of 20*20*20 mm from scots pine logs. Before treatment, all wood blocks were conditioned at 20±2°C and 65±5% relative humidity for two weeks.

The Bethell method, which is based on the principle of impregnating the solution into the wood pores as much as possible by applying vacuum-pressure, was applied on the wood materials. This method is also preferred by industrial applicants largely since it is the most efficient method for processing the impregnation agent to the maximum depth. According to the method, the wood specimens were primarily treated with pre-vacuum (635-650 mmHg) for 15 mins to remove the air contained in the wood pores. After vacuum treatment, the preservative solutions prepared in 3% concentrations were applied on the wood blocks with 10 bars pressure for 60 mins. Following the pressure application last vacuum was applied for 5 mins. The specimens were then allowed to air-dry in ambient indoor conditions for 24 hours before leaching wood blocks.

Leaching process was performed for each sample separately. 5 cubes of treated wood specimens (20*20*20 mm) were submerged in 400 ml of distilled water. Then, the leachate was removed and replaced with fresh distilled water after 6, 24, 48, 72, 96 and 120-hour intervals. Samples of each leachate were collected and retained for copper and boron analysis.

Solution A was prepared with boron, copper and ethanolamine and in addition to these Solution B was including octanoic acid. The retention and leaching rates of solution formulations and commercial wood preservative (abbreviated as T) were compared in this study. The impregnated wood specimens were ground by Vibratory Disc Mill for 1,5 mins. 1 g of dry ground sample of each variation was taken in a beaker, and 20 ml (65%-Merck) nitric acid was added. The beakers were placed on the heater and the brown smoke from the samples was evaporated for a while. After the combustion by acid, the solutions were filtered through filter paper and then diluted with distilled water. Amount of boron and copper content of impregnated specimen and leachate samples were analyzed by Inductively Coupled Plasma (ICP-Perkin Elmer).

RESULTS AND DISCUSSION

The amount of copper retention and leaching rates are shown in Figure 1. Solution A and B have close retention amount, but B is slightly higher than A. It is also noticeable that the highest copper retention amount was obtained by solution T. However, solution A and T have high copper leaching rate, while Solution B has lower leaching of copper. The lowest amount of remaining copper in wood was obtained from the samples treated with solution A, suggesting that octanoic acid has a significant impact on fixation of copper. The rate of copper fixation increases from 89,51% to around 94,02% with the addition of octanoic acid in solution B.

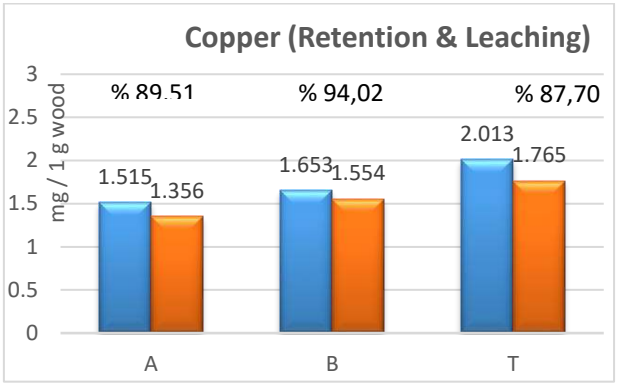


Fig. 1: Copper Retention and Leaching Rates

Boron retention and leaching rates are exhibited in Figure 2. Solution A shows lower retention of boron and almost all boron was leached from the impregnated wood. As seen in solution B, the effect of octanoic acid is demonstrated prominently as the boron fixation is provided relatively. While almost all boron is leached in solution A, fixation of boron reaches around 25% with the addition of octanoic acid as seen in solution B.

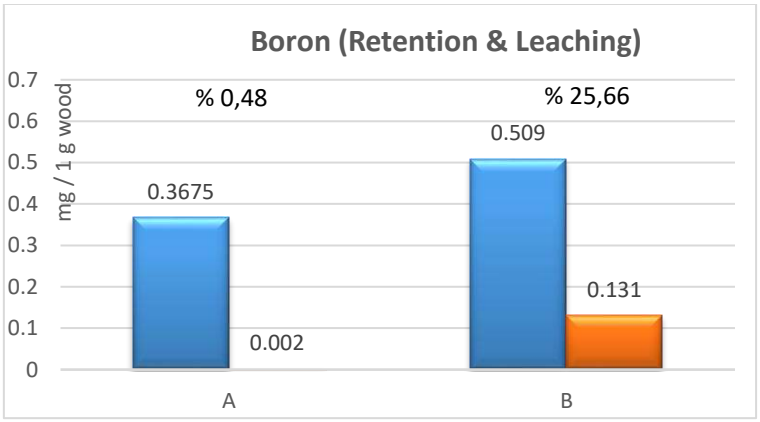


Fig. 2: Boron Retention and Leaching Rates

CONCLUSIONS

This study investigates the leaching of boron and copper from the wood impregnated with boron-copper based solutions and a commercial wood preservative. According to the ICP-MS analysis, octanoic acid has a notable influence on fixation of boron and copper that provides a longer utilization of wood against fungus or insect pests. While boron was completely leached without octanoic acid additive, the fixation has been markedly increased with the addition in formulation. Furthermore, copper fixation was increased also with octanoic acid addition relatively. Accordingly, more detailed studies should be carried out by increasing of octanoic acid rate in the boron-copper based formulations. Thus, an optimum point can be reached to minimize the leaching of boron and copper.

REFERENCES

1. Freeman M.H., Wood Preservative Formulation Development and Systems: Organic and Inorganic Based Systems, Development of Commercial Wood Preservatives, ACS Symposium Series 982.
2. Townsend T.G., Solo-Gabriele H., Environmental impacts of treated wood, Taylor & Francis Group, 2006.

3. Tomak E.D., Masif Odundan Bor Bileşiklerinin Yıkanmasını Önlemede Yağlı Isıl İşlemin Ve Emülsiyon Teknikleri İle Emprenye İşleminin Etkisi, Karadeniz Technical University, Phd Thesis, 2011
4. Richardson B.A., Wood Preservation, 2nd Edition, Taylor & Francis e-Library, 2003
5. Lebow, Stan. 1996. Leaching of Wood Preservative Components and Their Mobility in the Environment—Summary of Pertinent Literature. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–93. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 36 p.
6. Humar M., Petrič M., Pohleven F., Leaching of copper from wood treated with copper based wood preservatives, Drvna industrija 52 (3): 111-116, 2001
7. Obanda D.N., Shupe T.F., Barnes H. M., Reducing Leaching of Boron-based Wood Preservatives – A Review of Research,, Bioresource Technology 99 7312–7322, 2008
8. Mccutcheon, S., Smith, G., M., Palfreyman, J., W. ve King, B., 1992. Analysis of the Boron Content of Preservative Treated Oak and Pitch Pine Heartwood Before and After Leaching, 23. IRG Annual Meeting, May, Harrogate, UK, IRG-WP 3697-92.
9. Humar M., Pohleven F., Šentjurc M., Veber M., Razpotnik P., Pogni R., Petrič M., Performance of Waterborne Cu(II) Octanoate/Ethanolamine Wood Preservatives, Holzforschung 57: 127–134, 2003
10. Humar M, Kalan P., Sentjurc M., Pohleven F., Influence Of Carboxylic Acids on Fixation of Copper in Wood Impregnated With Copper Amine Based Preservatives, Wood Sci Technol 39: 685–693, 2005
11. Humar M., Zlindra D., Pohleven F., Improvement of Fungicidal Properties and Copper Fixation of Copper-Ethanolamine Wood Preservatives Using Octanoic Acid and Boron Compounds, Holz Roh Werkst 65: 17–21, 2007

SERT PORSELEN SIRININ TEKNOLOJİK ÖZELLİKLERİNE SAHİP HIZLI PİŞİRİME UYGUN SIR KOMPOZİSYONUNUN GELİŞTİRİLMESİ

Zuhal KARAAĞAÇ[1], Gonca DURNA[2], Alpagut KARA[3],

Zehra Emel OYTAÇ[4]

[1,2]Porland Porselen Ar-Ge Merkezi, Bilecik/Türkiye

[3]Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir/Türkiye

[4] Seramik Araştırma Merkezi, Eskişehir/Türkiye

ÖZET

Günümüzde yaşam standardı geliştikçe, kişilerin porselen sofra eşyasından beklentileri artmaktadır. Porselenin sadece bulaşık makinesinde kimyasallara karşı direncinin yüksek olması değil, bunun yanında görünüş açısından daha dekoratif özellikler sağladığı ürünler, müşteriler tarafından istenmektedir. Yumuşak porselen sınıfında krem rengi, yüksek ışık geçirgenliği, parlaklık ve yüzey kalitesi gibi estetik özellikler bakımından dikkat çeken ürünler tercih edilmektedir. Porland Porselen sert ve yumuşak porselenin en çok tercih edilen özelliklerini bir araya getirerek Alumilite ismiyle yepyeni bir ürün geliştirmiştir. Alumilite grubu ürünler, sert porselen ürünleri gibi çift pişirim prosesinden geçmekte, sırlı pişirimi yaklaşık 1250°C-1280’°C’de toplam 9 saatte tamamlanmaktadır. Alumilite ürün grubu ~%8 alümina içeriğinden dolayı sert porselenden daha uzun sürede, yumuşak porselen şartlarında sinterlenmektedir. Bu çalışmada ~1250-1280°C’de 9 saat sinterlenen Alumilite porselen ürününün pişirim süresinin %25-35’e düşürülmesi hedeflenmiştir. Standart sır ile çalışıldığında sırın olgunlaşmadığı parlak bir camsılık elde edilemediği gözlemlenmiştir. Bu çalışma ile bor içerikli fritler kullanılarak bünye ile uyumlu daha kısa sürede olgunlaşabilen, hatasız sır kompozisyonları (sırın olgunlaşmaması, pinhol, patlama ve çöküntü gibi kalite hataları) geliştirilmiştir. Borat, sır teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. SiO_2’den sonra en önemli ağ oluşturucudur. Sırda bor oksit bir ergiticidir fakat termal genleşme katsayısını arttırmaz. B_2O_3 oranı yüksek olan sırlarda, ergimenin daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği ve buna paralel olarak genleşme katsayılarının düştüğü gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ergime davranışı gösteren sırlarda ise istenen yüzey dokusu ve parlaklık elde edilememiştir. ZnO düşük sıcaklıklarda yumuşama etkisini arttırmakta, B_2O_3 ile birlikte ergime davranışını öne çekmektedir. B_2O_3 ve ZnO’nun optimum oranlarda kullanıldığı reçete üretim denemeleri için seçilmiştir.

ABSTRACT

Today, as the standard of living develops, the expectations of people are increasing from porcelain tableware. Not only the high resistance of the porcelain to chemicals in the dishwasher, but also the products that provide more decorative features in terms of appearance are required by the customers. Remarkable products in terms of aesthetic features like Soft porcelain class, cream color, high light transmittance, brightness and surface quality are preffered. Porland Porselen has developed new product called Alümilite by combining the most

preferred properties of hard and soft porcelain. Alumilite group products are subjected to double firing process like hard porcelain products and glazed firing is completed in a total of 9 hours at approximately 1250 ° C-1280 ° C. Alumilite product group is sintered in soft porcelain conditions and longer time than hard porcelain due to ~ 8% alumina content. In this study, it is aimed to reduce the firing time of Alumilite porcelain product which is sintered for 9 hours at ~1250-1280°C to 25-35%. When working with standard glaze, it was observed that the glaze not mature and not to be obtained shiny vitreousness. With this study, by using boron-containing frits, faults-free glaze compositions (quality faults such as secrets, pinholes, bursts and depressions) that compatible with green body and can mature in a shorter period of time are developed. Borat is an important place in glaze technology. İt is the most important network builder after SiO_2. Boroxide is a melter in glaze but is not increasing coefficient of thermal expansion. It is observed that the melting of glazes with a high rate of B203 occurs at lower temperatures and concordantly have decreased the expansion coefficients. Requested surface texture and shiny is not obtained in glaze showing melting behavior at high temperatures. ZnO has increase softing effect in low temperatures and has decrease melting temperature together with B_20_3.Prescription which B2O3 and ZnO are used at optimum rate is choosed for production trials.

GİRİŞ

Kemik porseleni krem rengi, yüksek ışık geçirgenliği, yüksek mukavemeti gibi teknik özellikleri ile en çekici ve en pahalı seramik sofra eşyası olarak bilinmektedir. Kemik Porseleni (bone china) ince olması sebebiyle ev kesiminde tercih edilmekte fakat restoran ve otel kesimi için sır dayanımının sert porselen göre daha düşük olması ve maliyetinin yüksek olması sebebiyle tercih edilmemektedir. Kendine özgü beyazlıkta sert porselen üreten Porland Porselen müşteri talebi doğrultusunda sert ve yumuşak porselenin en çok tercih edilen özelliklerini bir araya getirerek Alumilite ismiyle yepyeni bir ürün geliştirilmiştir. Işık geçirgenliği, mekanik dayanımı ve yüzey sertliği yüksek olan ve müşteri tarafından yoğun olarak ilgi gören bir üründür. Kendine özgü beyazlıkta sert porselen üreten Porland Porselen müşteri talebi doğrultusunda, sert ve yumuşak porselenlerin en çok tercih edilen özelliklerini bir araya getirerek Alumilite ismiyle yepyeni bir ürün geliştirmiştir. Alumilite grubu ürünler, çift pişirim prosesinden geçmekte, 1. pişirim olan bisküvi pişirimi ~980°C-1000°C'de 18-20 saat süre ile yapılmakta olup, sırlı pişirimi yaklaşık 1250°C-1280'°C'de toplam 9 saatte tamamlanmaktadır. Maliyetlerin ve rekabetin artması ile yeni teknolojiler ve Ar-Ge destekli çalışmaların yapılması kaçınılmaz olduğundan günümüz talepleri değerlendirildiğinde üreticilerden maliyet etkin çalışmalar yapılması istenmektedir. Farklı pişirim teknolojilerinin geliştirilmesinin yanı sıra, pişirim sıcaklığının düşürülmesi ile ilgili olarak, sektörde bünyeler ve sırlar üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Üretim prosesinde hiçbir değişiklik yapmadan pişirim süresinin düşürülmesi ile mukavemet düşer, sır yeteri kadar olgunlaşamadığından istenen ürün özellikleri ve standartları sağlanamaz. Bu nedenle sır ve bünye kompozisyonunda hiçbir değişiklik yapmadan pişirim sürelerinin düşürülmesi mümkün değildir. Enerji maliyetlerinin düşürülmesine yönelik araştırma çalışması gerekliliğinden yola çıkılarak bu çalışmada daha kısa sürede sinterlenebilen Alumilite bünye ve sır geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu kapsamda çalışma iki aşamadan oluşacaktır. İlk aşama bünye, ikinci aşama sır olarak ilerleyecektir. Yapılacak bu çalışmada ~1250-1280°C'de 9 saat sinterlenen Alumilite porselen ürününün pişirim süresinin %25-35'e düşürülmesi hedeflenmektedir.

Bünye ile sır arasındaki uyumun iyi olması sırın mukavemetini sağlar ve termal sok direncini arttırır [1]. Sır ve bünye değişik bileşimlere sahip olmalarından dolayı ısısal genleşme

katsayıları genelde farklılık arz eder. Önemli olan bu farklılığı belirli tolerans aralıklarında olmasıdır. Sırlanmış bir seramik üründe sır ve bünye arasında termal genleşme katsayısı farklılığı varsa, gerilmeler oluşmaktadır. Eğer To sıcaklığında herhangi bir gerilme mevcut değilse, sıcaklık değiştirildiğinde oluşan gerilmelerin miktarı, yeni sıcaklık değerine, malzemenin elastik özelliklerine ve termal genleşme katsayılarına bağlıdır.

YÖNTEMLER

Sırın kimyasal bileşimi açısından pişirme koşullarına ve seramik bünyenin ısıya bağlı davranışlarına uyum sağlaması oldukça önemlidir. Firmada mevcut "Alumilite" ürününde kullanılan sır baz alınarak farklı oksit içeriğine sahip fritler yardımıyla seger yöntemi kullanılarak sır formülasyonları geliştirilmiştir. Geliştirilen sır formülasyonlarındaki oranlara göre hammadde tartımı yapılarak değirmenlerde belli bir tane boyut dağılımına gelinceye kadar öğütülüp tane boyut dağılımına Malvern marka Mastersizer 2000 model cihaz kullanılarak ölçümü yapılmıştır. Sırlar istenilen kriter aralığına geldiği zaman onay verilip 60 dın'lik elekten süzülerek litre ağırlığı 1400 gr/lt viskozitesi 50±1 değerlerinde olacak şekilde ayarlanmıştır. Sırlar istenilen değerlere getirildikten sonra 1. pişirimleri gerçekleşmiş bisküvi ürünler, hazırlanan sırlar ile daldırma yöntemi kullanılarak sırlanmıştır. Sırlama işlem tamamlandıktan sonra ürünlerin 2. pişirimleri gerçekleştirilmiştir.

Isı mikroskobu ile geliştirilen sırların ergime davranışları incelenmiştir. Ayrıca sırın ergime davranışıyla ilintili olduğu düşünülen patlama ve çöküntü gibi kalite hataları incelenerek en uygun sır formülasyonu geliştirilmiştir.

Daha kısa sürede ergime özelliğine sahip geliştirilen sırlar için bor ve çinko içeren tranparan fritler kullanılmıştır. Transparan Frit Cam fazını meydana getiren, erime derecesi düşük bir frit çeşididir. Transparan bir sır tabakasının oluşabilmesi için seçilen bileşimin üretim pişirim sıcaklıklarında tamamen eriyebilmesi, düşük bir viskoziteye ve yüzey gerilimine sahip olması, kabarcıkların bünyeyi tamamen terk etmesine müsait olması ve soğuma esnasında hiçbir şekilde kristalleşmemesi gerekir. Erimesi zor ve kristalleşme eğilimi yüksek olan ZrO_2, SnO_2 ve TiO_2 bu sır bileşimlerinde yer almamalıdır. PbO, B_2O_3 ve alkali metal oksitlerin bileşiminde yer almaları birinci derecede tercih edilir. B_2O_3 miktarının bor ayrışmalarına sebep olamayacak miktarlarda olmasına dikkat edilmesi gerekir. Borik asidin, ısıl genleşme katsayısını küçültmesi diğer bütün cam oluşturan maddelerden daha fazladır. Bunun sebebi eritici etkisinin fazla oluşu, bundan dolayı ısıl genleşme katsayısı yüksek olan alkalilerin azaltılabilmesidir. Frit yapımında SiO_2 % 50–60 oranlarında kullanılırken, akışkanlığı sağlamak için % 20–25 dolaylarında Na_2O, K_2O, PbO ve B_2O_3 kullanılır. Diğer bir şeffaf frit çeşidinde SiO_2 oranı % 30–50 gibi azalırken, Na_2O, K_2O, PbO, B_2O_3, LiO_2 oranları yükseltilerek (% 30–40 gibi) akışkanlık artırılabilir [2].

Geliştirilen sırın bünye ile uyumlu olması gerekmektedir. Sır termal genleşme katsayısı bünyeninkinden büyükse, sır çekme gerilmeleri altında, küçükse basma gerilmeleri altında olacaktır. Sır ve bünye arasında tatmin edici bir uyum için, ürün oda sıcaklığına soğutulduktan sonra sır basma gerilmeleri altında olmalıdır. Ancak aşırı basma gerilmesi oluştuğu durumda ise, sırda çatlamalar görülebilir. Çatlamanın görülmemesi için sırdaki çekme gerilmesinin sırın çekme dayanımından fazla olması gerekir. Sır çatlaklarını önlemek için sırın yeteri kadar basma gerilmesi altında olması gerekmektedir. Ancak bu hatasız ürün üretildiği anlamına kesinlikle gelmez, çünkü sır basma gerilmesi altında üretilse bile, sonradan kullanım esnasında da sırda

çatlamalar görülebilir. Bunun nedeni; silikat bünyelerin nem absorbe ettiğinden dolayı hacimce genleşmesidir. Bünyenin bu şekilde genleşmesi sır üzerindeki basma gerilmelerini azaltır ve zamanla çekme gerilmesine çevirir. Bu da zamanla ürünün çatlamasına neden olur.[3]

BULGULAR VE TARTIŞMA

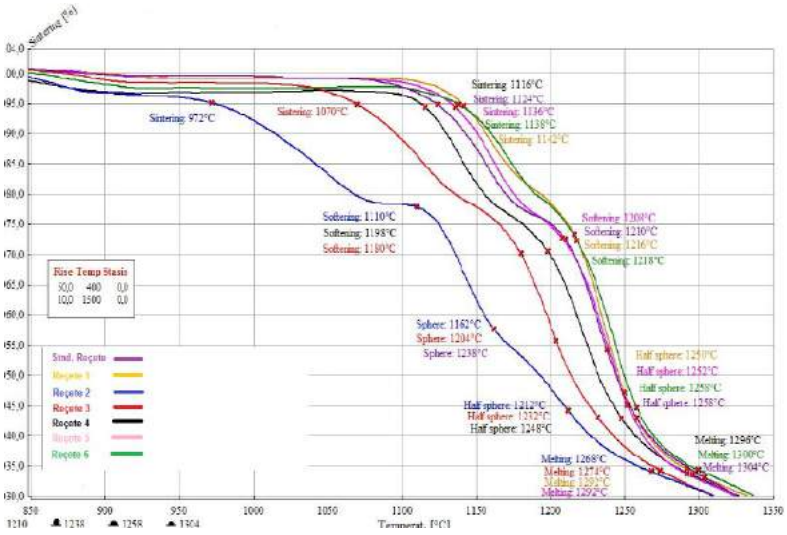
Fritler, kısa pişirim sürelerinde, yüksek parlaklığa sahip sır elde edilmesine yardımcı olur. B_2O_3 kendi başına cam yapabilir fakat ikili kullanımında ağ oluşturucu ve ergitici olarak işlev görür.

Projede B_2O_3'ün ergitici etkisiyle sırın ergime davranışını öne çekeceği düşünülmektedir. Fritlerin kimyasal analizleri Rigaku marka ZSX Primus model XRF cihazı ile yapılmış olup Çizelge 8.1.1'de gösterilmektedir. Tablo 1 incelediğimizde frit 2 ve frit 3'ün B_2O_3 içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. Frit 4'de ise bor ile beraber çinkonun kullanılmasıyla ergiticiliğin artacağı düşünülmektedir.

Tablo 1. Fritlerin kimyasal analizileri

Hammade Adı	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	TiO_2 %	CaO %	MgO %	Na_2O %	K_2O %	ZnO %	B_2O_3 %	P_2O %	BaO %	ZrO_2 %	K.K %	Top.
Stnd. Frit	66,05	10,27	0,13	0	13,68	1,65	1,54	1,68	4,16	0	0,84	0	0	0	100
Frit 1	62,46	9,15	0,2	0	15,37	1,07	0	2,1	3,62	5,12	0,04	0,8	0,08	0	100
Frit 2	49,14	11,46	0,12	0	0,94	0,27	4,27	1,59	0,97	24,74	0	6,19	0,31	0	100
Frit 3	55,02	5,65	0,24	0,12	7,51	0,1	3,51	1,52	4,45	10,77	0,04		11,09	0	100
Frit 4	60,79	8,38	0,27	0	14,12	1,47	0	3,07	7,67	4,03	0,15	0	0	0,05	100
Frit 5	62,29	6,47	0,33	0,13	13,25	1,17	0	3,91	10,52	1,84	0	0	0,07	0,02	100
Frit 6	63,09	8,92	0,28	0,15	14,97	1,28	0	3,95	4,23	2,41	0	0,37	0,27	0,08	100

Tablo 1'deki kimyasal içeriğine sahip transparan frtiler kullanılarak sır formülasyonları geliştirilmiştir. Geliştirilen sır formülasyonları Misura marka ODHT HSM 1600-80 model ısı mikroskobu cihazı ile ergime davranışları incelenmiştir.Tablo 2'yi incelediğimizde reçete 2 ve reçete 3'ün en düşük ergime sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. Reçete 4 de reçete 1'e göre daha düşük bor içeren frit kullanılmasına rağmen çinkonun etkisiyle birlikte ergime sıcaklığının düştüğü görülmektedir.



Şekil 1.Sırların ergime davranışı eğrisi

Tablo2. Sırların ergime davranışı

	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	**Yumuşama Sıcaklığı (°C)**	**Tam Küre Sıcaklığı (°C)**	**Yarı küre sıcaklığı (°C)**	**Akma Sıcaklığı (°C)**
Stn. Reçete	1124	1210	1238	1258	1304
Reçete 1	1142	1216	-	1250	1292
Reçete 2	972	1110	1162	1212	1268
Reçete 3	1070	1180	1204	1232	1274
Reçete 4	1116	1198	-	1248	1296
Reçete 5	1136	1208	-	1252	1292
Reçete 6	1138	1218	-	1258	1300

Geliştirilen sırın bünye ile uyumlu olması gerekmektedir. Sırlanmış bir seramik üründe sır ve bünye arasında termal genleşme katsayısı farklılığı varsa, gerilmeler oluşmaktadır. Sır termal genleşme katsayısı bünyeninkinden büyükse, sır çekme gerilmeleri altında, küçükse basma gerilmeleri altında olacaktır.Sır ile bünyenin termal genleşme katsayıları belirli bir tolerans aralığında olmalıdır. Farklı bor içerikli fritler ile geliştirilen sır formülasyonlarının termal genleşme katsayıları Linseis marka L75HS1600 C model cihaz ile ölçülmüştür. Tablo 3 incelediğimizde bor içeriği yüksek olan reçete 2'nin termal genleşme katsayısının düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 3. Sırların genleşme katsayıları

Sıcaklık(°C)/Genleşme Katsayısı (1/cm)	300 °C	400 °C	500 °C
Stn. Bünye Reçete	$57,38*10^{-7}$	$56,90*10^{-7}$	$57,7*10^{-7}$
Reçete 1	$59,79*10^{-7}$	$59,41*10^{-7}$	$59,42*10^{-7}$
Reçete 2	$55,17*10^{-7}$	$54,77*10^{-7}$	$54,43*10^{-7}$
Reçete 3	$57,71*10^{-7}$	56,67*10-7	$56,6*10^{-7}$
Reçete 4	$56,71*10^{-7}$	$56,28*10^{-7}$	$56,45*10^{-7}$
Reçete 5	$62,33*10^{-7}$	$61,65*10^{-7}$	$61,56*10^{-7}$
Reçete 6	$59,54*10^{-7}$	$58,77*10^{-7}$	$58,53*10^{-7}$

Bisküvi ürünlerin, daldırma yöntemi kullanılarak geliştirilen sırlar ile sırlama işlemi yapılarak ikinci pişirimleri gerçekleştirilmiştir.Nihai ürünlerin kromatik koordinatları +L(beyazlık). +a (kırmızılık), +b (sarılık) değerleri Konica marka Minolta CMA-145 model cihaz ile, parlaklık değerleri Rhopoint Trio marka cihaz ile, ışık geçirgenlik ölçümleri TT Technıc marka CVC1010a model cihaz ile ölçülmüştür. Tablo 4'ü incelediğimizde parlaklık değeri en yüksek reçete 2 ve reçete 3 olmasına rağmen şok dayanımları düşüktür. Standart sırın ve reçete 6'nın yeteri kadar olgunlaşamadığı ve parlaklık değerinin düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 4. Nihai ürünlerin teknolojik ve estetik değerleri

	Fırın Rejimi	L	a	b	Dip Kal. mm	Işık Geç. mm	Parlaklık		Dudak Kal. (mm)	Nm	Şok Dayanım °C
							20°	60°			
Stn Reçete	1275 °C/6,2 h	91,36	1,05	5,29	3,9	43,5	35	57	3,5	0,3	180 °C
Reçete 1	1275 °C/6,2 h	91,02	1,9	5,57	4,2	44	60	80	3,4	0,29	180 °C
Reçete 2	1275 °C/6,2 h	93	1,3	5,67	4,3	45	72	92	3,5	0,28	160 °C
Reçete 3	1275 °C/6,2 h	92,06	1,16	5,57	4,2	46	73	91,6	3,6	0,30	160 °C
Reçete 4	1275 °C/6,2 h	92,03	1,3	5,3	4,1	45	70	91	3,4	0,31	180 °C
Reçete 5	1275 °C/6,2 h	91,42	1,29	5,6	4,2	43	68	87	3,5	0,29	160 °C
Reçete 6	1275 °C/6,2 h	91,03	1,27	5,96	3,9	42,9	47	60	3,5	0,3	180 °C

Nihai ürünler patlama, çöküntü, tozlu sır ve pinhole gibi yüzey kalitesi bakımından değerlendirilmiştir. Tablo 5'e bakıldığında bor içeriği yüksek reçete 2 ve reçete 3 ürünlerinde patlama hataları oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Standart sır ve reçete 6 ürünlerinde tozlu sır ve sırsızlık hataları görülmektedir. Bütün ürünler Kalite bakımından değerlendirildiğinde en iyi sonucun reçete 4'den alındı görülmektedir.

Tablo 5. Nihai ürünlerin kaliteleri

Reçete Kodu	**Ekstra %**	**1.kalite %**	**2. Kalite %**	**Patlama %**	**Çöküntü %**	**Tozlu Sır %**	**Sırsız %**	**Pinhole %**	**Çapak %**
Stnd Reçete	5	10	85	10	5	50	40	5	5
Reçete 01	68	25	7	20	18	10	15	3	6
Reçete 02	10	15	75	80	20	3	-	10	2
Reçete 03	30	45	25	60	18	-	3	15	5
Reçete 04	85	11	9	4	3	-	-	5	4
Reçete 05	65	15	20	15	9	5	12	2	2
Reçete 06	20	13	84	9	2	65	55	6	6

SONUÇLAR

- Ergime davranışında B_2O_3 yüksek olan fritlerde ergimenin düşük sıcaklıklarda meydana geldiği ve buna paralel olarak genleşme katsayılarının düştüğü gözlemlenmiştir.
- ZnO düşük sıcaklıklarda yumuşama etkisini artırmakta olup B_2O_3 ile birlikte ergime davranışını öne çekmektedir.
- B_2O_3 oranının artmasıyla pişmiş üründe yüzeyde kaynama (overfiring) hataları gözlemlenmiştir.
- Yüksek sıcaklıklarda ergime davranışı gösteren sırlarda istenen yüzey dokusu ve parlaklık elde edilememiş olup daha düşük sıcaklıklarda ergime davranışı gösteren sırlarda istenilen yüzey dokusu ve parlaklık elde edilmiştir.
- Yapılan test-analizler, nihai ürünlerin estetik-teknolojik özellikleri ve yüzey kaliteleri değerlendirildiğinde en uygun reçete frit 4 kullanıldığı reçete 4'ün olduğu gözlenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Peterson, M., Bernardin, A.M., Kuhnen, N.C. ve Riella, H.G., "Evaluation of the Steger method in the determination of ceramic-glaze joining", Materials

Science and Engineering A, 466, 183-186, 2007.

[2] Gülseren S., "Mat ve Transparan Sır için Aynı Duvar Karosu Masse Reçetesinin Oluşturulması ve Uygulanabilirliğinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Seramik Mühendisligi Anabilim Dalı, Eylül-2006

[3] Kartal, A., "Sır ve sırlama tekniği", Çizgi Matbaacılık, Banaz, 1998.

The Characteristics of Boron Modified Active Belite (BAB) Cement

Aydın Sağlık[1], Turan Batmaz[2]

State Hydraulic Works, Technical Research & QC department, 06100/Ankara/TURKEY

[1]DSİ-TAKK Dairesi, Beton Laboratuvarı Şube Müdürü (*aydinsaglik@dsi.gov.tr*)

[2]DSİ-TAKK Dairesi Başkan Yrd. (*tbatmaz@dsi.gov.tr*)

ABSTRACT

Energy, natural resources and environmental protection are the most important factors for the sustainability of technology. The production of Portland cement constitutes about 7% of the total CO_2 emission in the world today. The production of boron modified active belite (BAB) cement reduces the emission of CO_2 by up to 25% and saves a significant amount of energy due to low clinkering temperatures around 1325°C. These two factors are the main propulsive forces for the trial production of this cement.

The production process of BAB cement is still in the test scale, however, first findings of the technical characteristics of the BAB cement are very noticeable. In this paper, by using boron modified active belite (BAB) and normal Portland cement, produced in Goltas Cement Factory, some chemical, physical and mechanical tests were carried out to investigate characteristics of the cement and concrete phases and evaluate the results in this first part of the research. In the second part of the research, besides some other tests, the microstructure of concrete made with BAB cement will be investigated mostly.

BAB cement was standardized by Turkish Standard Institution as a type of Portland cement called “boron modified active belite cement” It has been found out that BAB cement has very low heat of hydration and less than 52,5 Cal/g at 7 days. Moreover, its early strength at first 7 days is less than that of normal Portland cement, however, beyond 7 days it gives same levels of strength values up to 28 days and later ages displays higher strength values than the normal Portland cement. In the durability part of tests like water permeability and chloride penetration resistance tests, concrete specimens made with BAB cement indicated more resistance as comparing to the specimens made with normal Portland cement even at lower cement contents.

INTRODUCTION

Boron modified active belite (BAB) cement, a hydraulic binder, is finely ground and an inorganic material and forms cement paste hardening with hydration reactions when mixed with water. This cement paste maintains its strength and stability by the means of stable hydrate phases formed after hydration. This definition is completely compatible with Portland cement definition in TS EN 197-1 standard. Main component of BAB cement clinker is di-calcium silicate (α and/or α'-C_2S modifications), which is in active belite phase. Other mineralogical components are tri-calcium aluminates (C_3A) and tetra-calcium alumina ferrite (C_4AF) phases. Difference of BAB cement clinker from Portland cement clinker is that the main component is hydraulically high active belite phase instead of the alite phase. Hydraulically hardening of BAB cement rely on hydration of active belite phase, but other cement phases can also play some roles in the hardening process.

Liquidus part of the $CaO-B_2O_3-SiO_2$ system suppresses the crystallisation of C_3S formation of boron containing C_2S solid solutions. It is stated that the α'-C_2S form can be stabilised by the inclusion of boron oxides. Rapid cooling of the clinker assists in the stabilisation of this hydraulically active phase. In general, active-belite cements have lower early and higher late strengths compared to alite-rich Portland cement.

According to the results of tests carried out on boron modified belite (BAB) cement produced by adding one of the boron ores, Colemanite, to other cement raw materials (e.g. farine) before sintering. It has been determined that C_3S phase, formed at high ratios in normal Portland cement, did not form at all or formed in very small amounts. At the same time, when producing BAB cement, the production temperature in the rotary kiln does not exceed 1325°C and as such, a decrease of about 25% in CO_2 emission is observed. In BAB cement, instead of C_3S (alite), one of the polymorphs of C_2S, having α or α'-C_2S crystal structure forms; this belite phase is quite active and stable phase. It is for this reason that this cement has been named as boron modified active belite cement (BAB).

In this research, the chemical, physical and mechanical properties of boron modified active belite (BAB) cement were examined. The composition of BAB cement contains about 3.0% (wt.) of B_2O_3 (boric oxide). The chemical composition of boron modified active belite cement has no C_3S, there is active and stable structured α and/or α'- C_2S crystal phase in extremely high amounts and the rate of hydration is significantly higher than cement containing the β-C_2S phase; consequently, this results in the formation of a more compact and more dense concrete microstructure. In normal conditions the hydration of the β-C_2S phase of cement is very slow as compared to that of C_3S and gaining strength values is lately. However, the final strength is the same or greater than that for C_3S. Reaction of the β-C_2S (or the α- or α'-C_2S phases) and the reaction of the C_3S phase with water can be summarized as follows:

$$2C_3S + 6H_2O \rightarrow C\text{-}S\text{-}H\ (C_3S_2H_8) + 3Ca(OH)_2 \quad \text{(Fast Reaction)}$$

$$2C_2S + 4H_2O \rightarrow C\text{-}S\text{-}H\ (C_3S_2H_8) + Ca(OH)_2 \quad \text{(Slow Reaction)}$$

The hydration reaction of C_3S with water forms 2 times more $Ca(OH)_2$ than that of C_2S. Calcium hydroxide constitutes about 20% or 25% by volume of Portland cement paste. This component is the weakest component in the concrete and it mostly tends to gather on the interfacial and transition zone between the aggregate and cement paste. Failure in concrete generally begins on the surface between aggregate and cement paste and continues. Another negative aspect with normal Portland cement (including C_3S) is that high calcium hydroxide formation leads to increase of porosity ratio of concrete. However, in concretes made with BAB cement with high α and/or α'- C_2S, the ratio of calcium hydroxide will be rather low and this will lead to less porosity ratios (capillary pores) and therefore strength and durability of concrete will be higher with a denser structure.

The fineness of BAB cement is a critical parameter because the strength development depends on the degree of fineness. In this research, the degree of fineness of BAB cement and normal Portland cement were chosen to be almost the same. The degree of fineness of both cements was around 3300 cm^2/g. For mass concrete structures the fineness of BAB cement is considered acceptable at around 3500 cm^2/g. However, when high early strength values are needed in structures such as concrete bridges, concrete roads and residence buildings and the like, it is possible to attain early strength development when using BAB cement as compared to normal Portland cement by increasing the fineness value of the BAB cement to 4000 ± 50 g/cm^2.

Moreover, without increasing the fineness of the cement, high early strength values can easily be accomplished by using concrete chemical admixtures.

MATERIALS

Cement: All chemical, physical and mechanical tests of cements were conducted on BAB and CEM I 42,5R Portland cement conforming to TS EN 197-1 and manufactured at the Goltas Cement Factory, Isparta, Turkey. The results of chemical analysis of the BAB cement is given in Table 1 and the results of the physical and mechanical tests of four different Blaine values of BAB cement are given in Tables 2 and 3. Moreover, some mechanical test results of normal Portland cement (CEM I 42,5R) conforming to TS EN 197-1 and very finely grounded Denizli BAB cement were given on Table 3.

Table 13. Results of Chemical Analysis of Goltas BAB Cement.

Results of Chemical Analysis of BAB Cement, %	
Silicon Dioxide (SiO_2)	19.1
Aluminum Dioxide (Al_2O_3)	4.68
Ferric Oxide (Fe_2O_3)	3.42
Calcium Oxide (CaO)	57.1
Magnesium Oxide (MgO)	1.32
Chloride (Cl^-) (%)	0.001
Sulphur trioxide (SO_3)	2.68
Loss on Ignition	3.82
Insoluble Residue	0.70
Equivalent Alkalies ($Na_2O+0,658.K_2O$) ($Na_2O=0,34$ $K_2O=0,78$)	0.86
Boric Oxide (B_2O_3)	3.00
Clinker	86.1
Gypsum	4.85

Table 14. Results of physical test of Goltas BAB cement with different Blaine values.

Test and Standard	**Blaine-1**	**Blaine-2**	**Blaine-3**	**Blaine-4**
Density, TS EN 196-6, g/cm^3	3,09	3,09	3,15	3,14
Specific Surface (Blaine), TS EN 196-6, cm^2/g	3562	3778	4056	4273
Setting Times, TS EN 196-3, (Initial and Final), Min.	145 - 180	130 - 180	100 - 145	90 - 125
Soundness, TS EN 196-3, mm (< 10,0 mm)	1,0	1,0	0,5	1,0
Standard Consistency Water, TS EN 196-3 (Normal Portland CEM I 42,5R Water = 28 g)	22,0	23,0	24,2	25,2

Table 15. Compressive strength development of Goltas BAB cements with different Blaine values, very finely grounded Denizli BAB cement and normal Portland cement CEM I 42,5R.

Days	Compressive Strength Development of Goltas BAB Cement with Different Blaine Values, MPa				Denizli BAB Blaine: 4309 cm^2/g	Normal Portland CEM I 42.5R Blaine: 3380 cm^2/g
	Blaine-1 3562 cm^2/g	Blaine-2 3778 cm^2/g	Blaine-3 4056 cm^2/g	Blaine-4 4273 cm^2/g		
2	13,4	13,6	15,5	16,9	17,4	26,8
4	23,1	29,0	31,6	34,0	30,5	34,0
7	28,4	38,0	40,6	43,5	41,5	40,6
14	35,5	44,5	49,0	55,0	55,0	46,0
28	41,5	50,0	54,0	61,0	65,0	50,0
90	50,2	58,5	61,5	67,0	70,0	55,0
180	51,6	62,5	66,0	69,5	72,0	57,0
365	58,5	67,0	70,0	72,0	74,0	58,0

Aggregate: In concrete tests, three classes of crushed aggregate (two classes of coarse and one class of fine aggregate) were used. Some physical tests results about the aggregates are given on Table 4.

Table 16. Some physical test results of aggregates used in concrete specimens.

Classes of Aggregates	Specific Gravity	Water Absorption (%)	Aggregate Ratios Used in Concrete Mixes (%)	Fineness Modulus of Fine Aggregate
Coarse Aggregate 1 (15-30 mm)	2,71	0,2	25,0	In Concrete F.M.= 2,63
Coarse Aggregate 2 (7-15 mm)	2,70	0,3	25,0	
Fine aggregate (0-7 mm)	2,70	1,2	50,0	2,57

EXPERIMENTAL STUDY

Cement Tests: the chemical, physical and mechanical tests conducted on both BAB and normal Portland cement produced at the Goltas Cement factory gave quite significant findings. All the results obtained with both cements are given in Tables 1 to 3. The most important characteristic of the BAB cement is that it has a very low heat of hydration even less than very low heat cement. The heat of hydration measurements was carried out with an isothermal conduction calorimeter for the BAB cement, Ordinary Portland cement and Portland cement plus fly ash and the results are given on Figs 1 and 2.

Concrete Tests: with the lights of cement test results, concrete tests were started. In concrete tests, by using both BAB and normal Portland cement produced at Goltas Cement factory, same kinds of tests were conducted and the results were compared with each other. In concrete tests, especially durability aspect and strength development of samples were investigated. All concrete mixtures prepared in the laboratory are given on Table 5 in detail.

Table 17. Cement, mixing water contents and w/c ratios of concrete designs prepared in the laboratory. No chemical admixture was used in the mixtures.

Concrete Mixture Code	BAB Cement and OPC CEM I 42,5R Contents, kg/m^3	Mixing Water Content (No Chemical Admixture) kg/m^3	Water/Cement Ratio
BAB Cement Concrete Mixtures (Slump: 15 cm and Water Bleeding Exist)			
BAB-1	250	200	0,80
BAB-2	275	200	0,73
BAB-3	300	200	0,67
BAB-4	325	200	0,62
BAB-5	350	200	0,57
BAB-6	375	200	0,53
BAB-7	400	200	0,50
BAB-8	450	200	0,44
BAB Cement Concrete Mixtures (Slump: 10 cm and No Slump Loss)			
BAB-9	250	190	0,76
BAB-10	300	190	0,63
BAB-11	350	190	0,54
BAB-12	400	190	0,48
BAB-13	450	190	0,42
OPC Concrete Mixtures (Slump: 15 cm and Slump Loss Exist)			
OPC-1	250	200	0,80
OPC-2	300	200	0,67
OPC-3	350	200	0,57
OPC-4	400	200	0,50
OPC-5	450	200	0,44

Concrete tests were carried out at the same amount of cement contents and same slump values with both cement types and all concrete mixes were made without using any chemical admixtures. The results of concrete mixes with different chemical admixtures will be given in the second part of research. At the beginning, the slump values of concrete mixes were chosen to be between 13 and 15 cm for pumpable concrete. However, it was observed that concrete mixes with BAB cement with a slump value of 15 cm showed some bleeding after moulding due to the slow hydration of BAB cement and less need of water. Because the rate of hydration of C_2S containing BAB cement is slow and for this reason concrete mixes were not being subjected to any slump loss for a period of time and there was a long enough time to work with the concrete to be placed in a structure. For this reason, it was decided that new concrete mixes should be made to obtain a slump value of 10 cm without showing any bleeding. With this method, 5% less mixing water was used in the concrete mixtures made with BAB cement resulting in a reduced w/c ratio. Whereas the concrete mixes with slump values of 15 cm were made with a mixing water dosage of 200 kg/m^3, the concrete mixes made with BAB cement and a slump value of 10 cm were made with a mixing water dosage of 190 kg/m^3. In the meantime, concrete mixes made with normal Portland cement with a slump value of 15 cm showed a significant level of slump loss, however, concrete mixes made with BAB cement with a slump value of both 10 cm and 15 cm did not show any significant slump loss for about 30 min.

TEST RESULTS

Tests results obtained from both types of cement and concrete phases are given in this section. A comparison among measurements for the development of heat of hydration over time for the BAB cement, normal Portland cement and Portland cement plus fly ash using an isothermal conduction calorimeter at constant temperature of 20 C are given in Figures 1 and 2. In technical specifications for mass concrete, the limiting value for the heat of hydration is limited to 52,5 Cal/g for 7 days. In any case, the rate of heat of hydration of BAB cement at early age is very low and the cement significantly reduces the adiabatic temperature rise of concrete. Given this property, BAB cement has many advantages in terms of economical, technical and logistical points of view as compared to other types of cement and binders. In Figures 1 and 2, the rate of heat of hydration and total heat of hydration results of BAB cement, normal Portland cement and normal 65% Portland cement plus 35% fly ash are given comparatively.

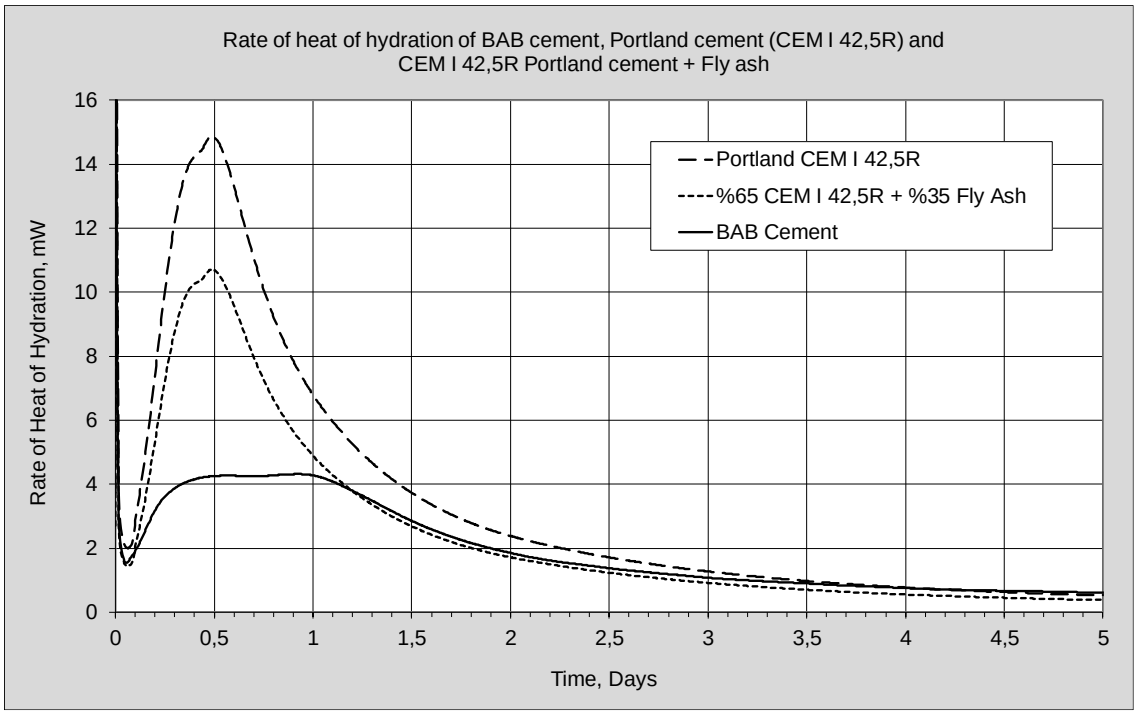


Figure 21. The results of the rate of heat of hydration of BAB cement, CEM I 42,5R Portland cement and 65% CEM I 42,5R+35% Fly ash with isothermal conduction calorimeter.

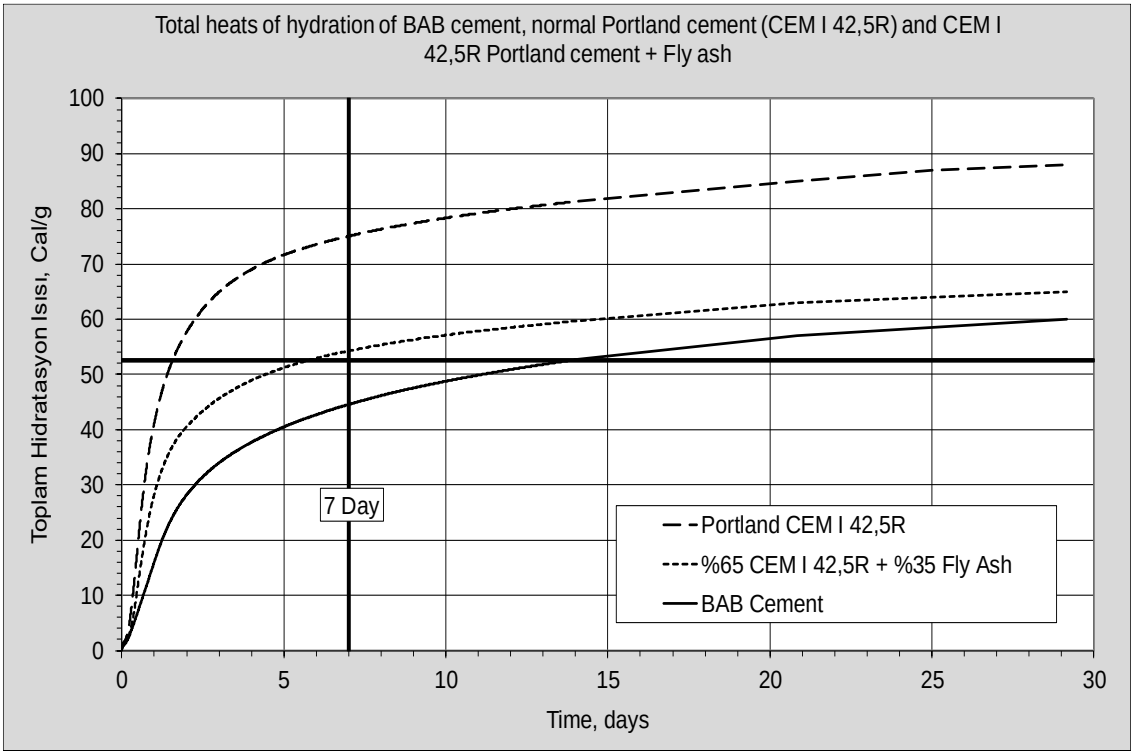


Figure 22. The results of the total heat of hydration of BAB cement, CEM I 42,5R Portland cement and 65% CEM I 42,5R+35% Fly ash with isothermal conduction calorimeter.

The heat of hydration of BAB cement is very low in comparison with other types of cement and binders. For this reason, BAB cement can be utilized in all mass concrete structures without taking any extra precautions such as the installation of pre-cooling and post-cooling systems. On the other hand, the strength development of BAB cement is also in good levels except for at early ages. In later ages, the strength of BAB cement exceeds that of normal Portland cement as can be clearly seen in Figure 3.

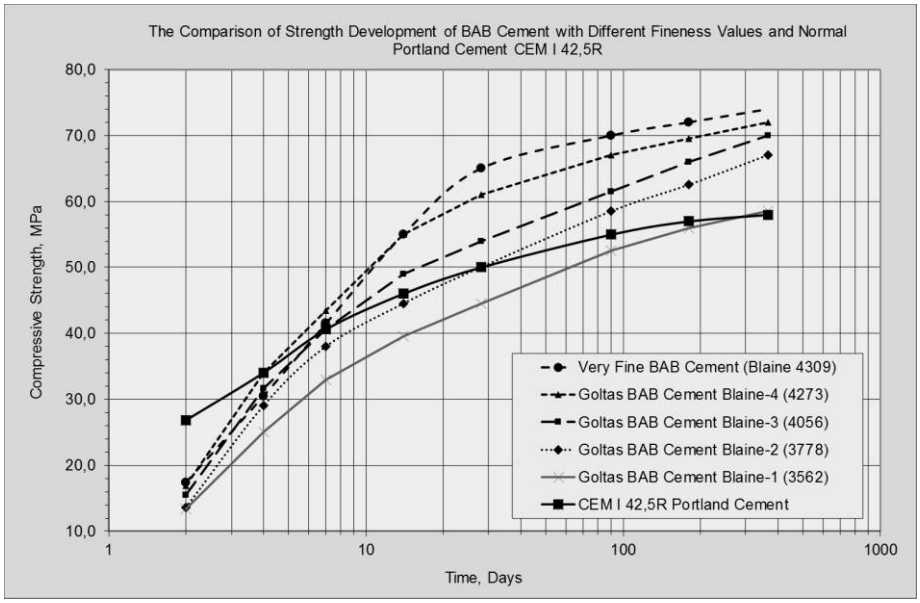


Figure 23. The strength developments of BAB cement with different Blaine fineness values and normal Portland cement.

Some experiments have been carried out with BAB cement in its concrete phase especially intended for measuring its durability and performance properties and considerable results have

been attained. Studies were carried out with both cement types for quite a wide range of cement dosages (between 250 kg/m^3 and 450 kg/m^3) and tests were made for measurement of strength development, water permeability and resistance against chloride penetration. In Figures 4 and 5, the 7 and 28-day compressive strength values of concrete with different cement contents and with a slump value of 15 cm made with BAB cement and normal Portland CEM I 42,5R cement are given. The compressive strength changes with cement contents as is evident from the Figures. In Figures 6 and 7, values for concrete strength development for concrete having a 10 cm slump and made with BAB cement as compared to with a 15 cm slump made from normal Portland CEM I 42,5R cement. For these two cement types, a gap has been observed between the 7-day strengths of concrete specimens with 15 cm slump values. For the 28-day strengths, this gap disappears and the values were noted as almost the same. Moreover, concrete strength values of 10 cm slump concretes made with BAB cement are higher than concrete strength values of 15 cm slump concrete specimens made with normal Portland CEM I 42,5R cement at both the 7 day and 28-day cure.

Water permeability tests were carried out on concrete samples made with different cement contents of BAB cement and normal Portland cement according to EN 12390-8 Standard. From this work, a relation was obtained (shown in Fig. 8) that relates depth of water penetration to cement content. It has been determined that the degree of water permeability of concretes made with BAB cements is less than that of concretes made with normal CEM I 42,5R Portland cement. While concrete with 250 kg/m^3 cement content and with 10 cm slump value made with BAB cement was determined as almost impermeable against water and harmful chemicals, concrete made with BAB cement and 15 cm slump was determined almost impermeable to water. However, when concrete made with normal CEM I 42,5R Portland cement was examined, it has been determined that only concrete with 300 kg/m^3 Normal Portland cement content and higher cement contents are almost impermeable against water.

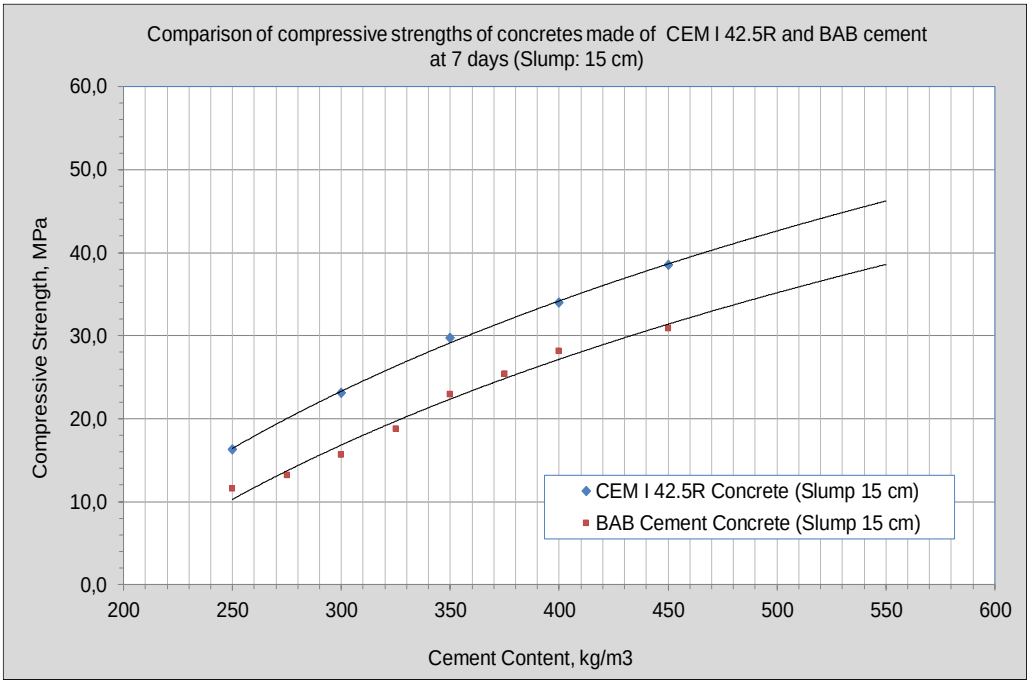


Figure 24. The comparison of 7 day strengths test results of BAB cement concrete and normal Portland cement concrete with different cement contents and slump value of 15 cm.

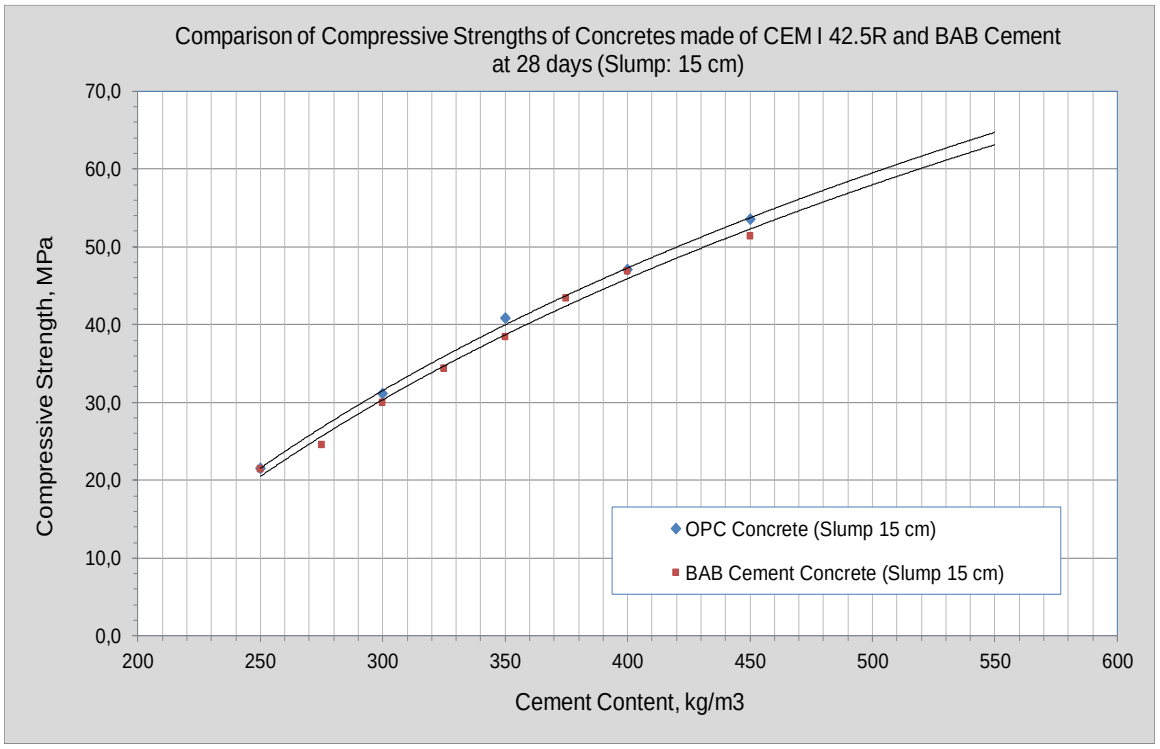


Figure 25. The comparison of 28 days strengths test results of BAB cement concrete and normal Portland cement concrete with different cement contents and slump value of 15 cm.

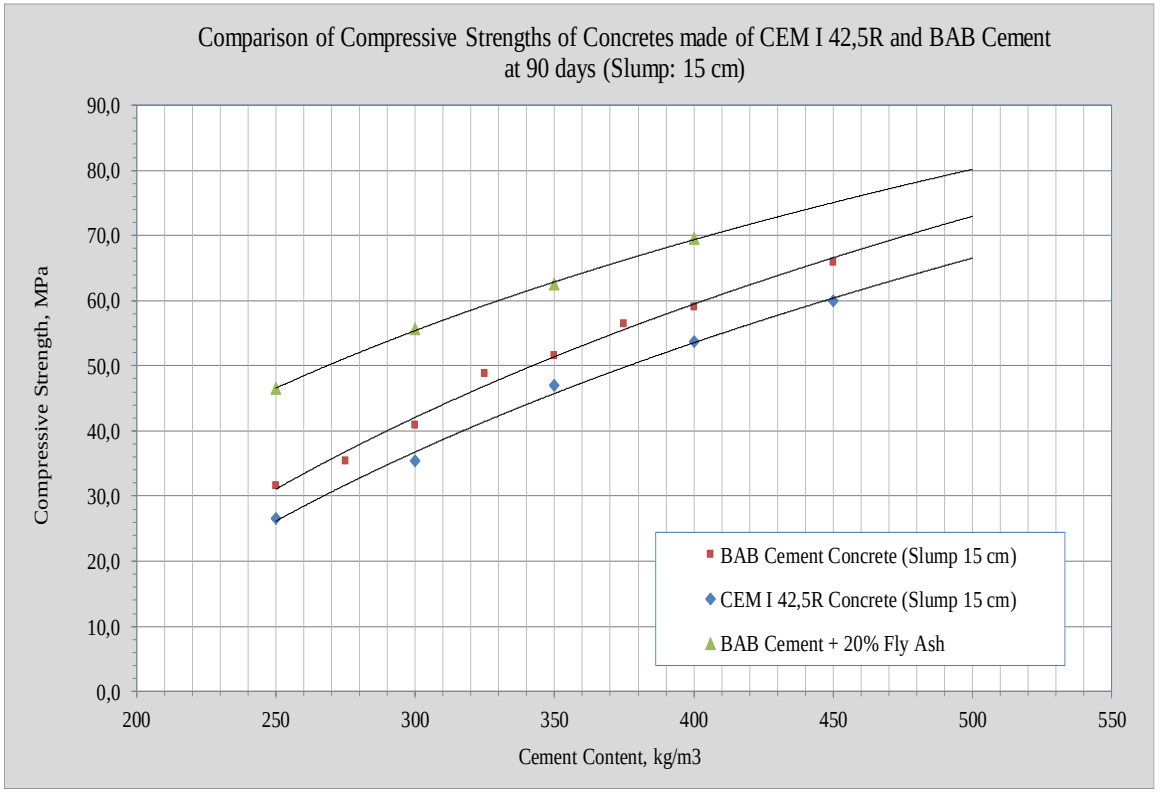


Figure 26. The comparison of 7 day strengths test results of BAB cement concrete and normal Portland cement concrete with different cement contents and slump value of 10 cm.

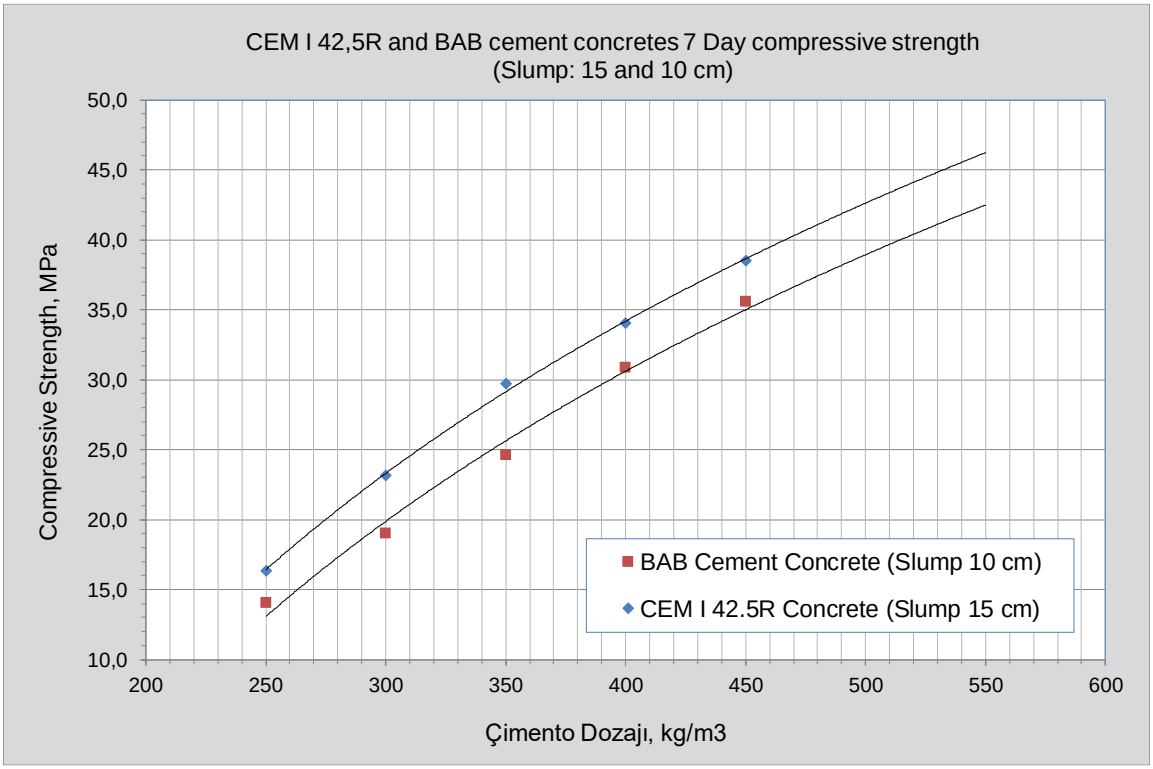


Figure 27. The comparison of 7 day strengths test results of BAB cement concrete and normal Portland cement concrete with different cement contents and slump value of 10 cm.

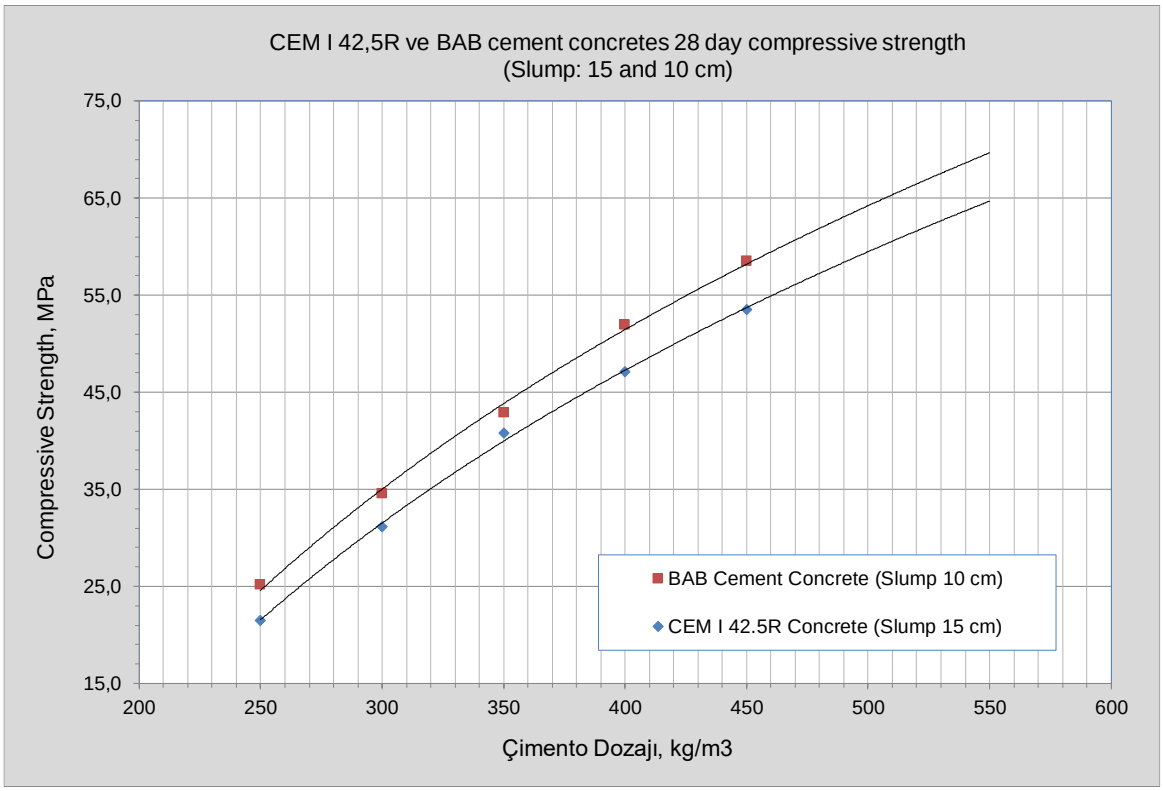


Figure 28. The comparison of 7 and 28 days strengths test results of BAB cement concrete and normal Portland cement concrete with different cement contents and slump value of 10 cm.

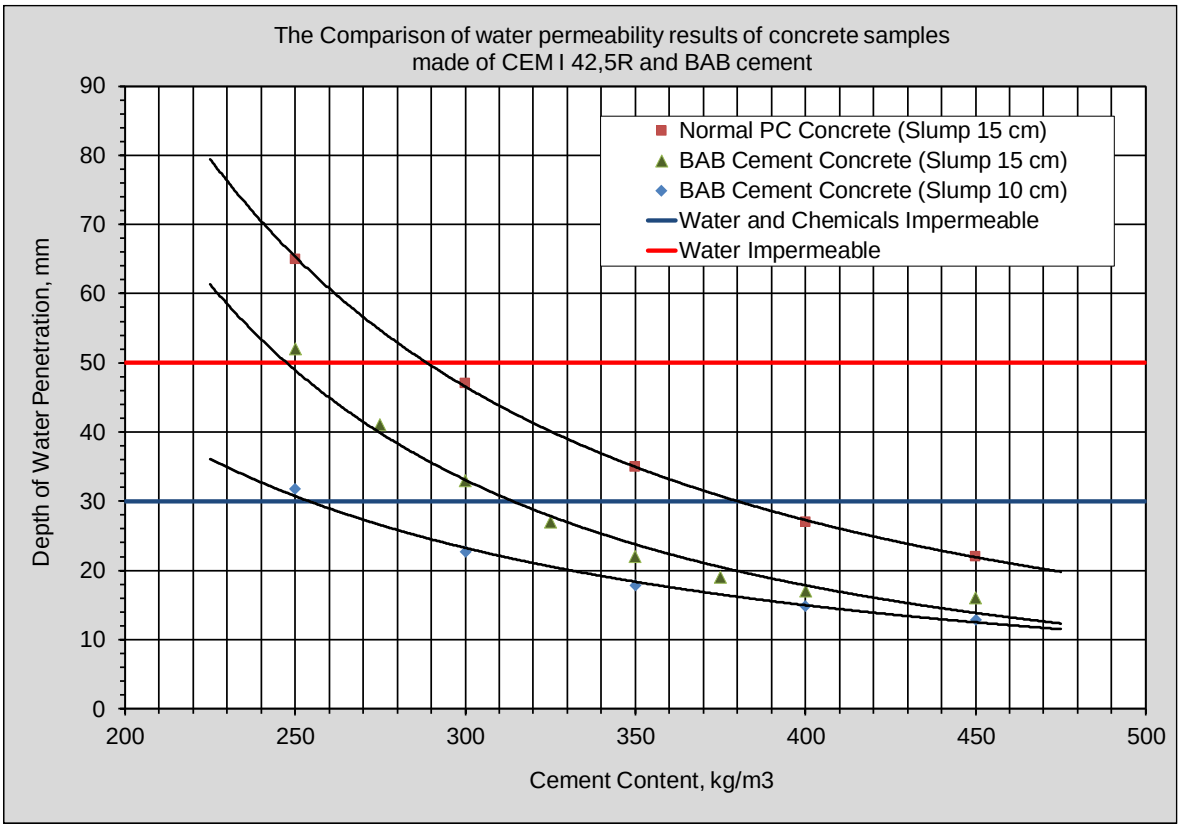


Figure 29. The comparison of water permeability of concrete samples.

In Table 6, tests results for resistance to chloride penetration conducted according to ASTM C1202-05 are given. Results for concretes made with BAB cement with slump values of both 15 cm and 10 cm and concretes made with normal Portland cement with a slump value of 15 cm are provided. As can be clearly seen in Table 8, concretes made with the BAB cement are more resistive to chloride penetration than those made with normal CEM I 42,5R Portland cement. The resistance to chloride ion penetration of concrete made with normal Portland cement at 400 kg/m^3 cement content resulted in a high permeability class, whereas in comparison, concrete made with BAB cement, even a lower cement contents of 300 kg/m^3, resulted in a moderate permeability class. As a result, concrete made with BAB cement appears more durable than that made with normal Portland cement. The reasons for this were explained in detail in the introductory section. The theory and the test results gave quite parallel findings.

Table 18. The test results of chloride penetration resistance of concrete samples

Concrete Mixture Code	Cement Content, kg/m3	Water Content kg/m3	w/c Ratio	28 Day Results		90 Days Results		Permeability Class
				Coulomb Value	Current, mA	Coulomb Value	Current, mA	
BAB Cement Concrete Mixtures with 15 cm Slump (Bleeding exist)								
BAB-1	250	200	0,80	**5315**	**256**	**4975**	**248**	High
BAB-2	275	200	0,73	**4725**	**245**	**4525**	**236**	High
BAB-3	300	200	0,67	**4461**	**227**	**3771**	**211**	Moderate
BAB-4	325	200	0,62	**4120**	**215**	**3357**	**173**	Moderate
BAB-5	350	200	0,57	**3622**	**193**	**3245**	**168**	Moderate
BAB-6	375	200	0,53	**3615**	**196**	**2767**	**142**	Moderate
BAB-7	400	200	0,50	**3588**	**194**	**2525**	**136**	Moderate
BAB-8	450	200	0,44	**2765**	**185**	**2245**	**132**	Moderate
BAB Cement Concrete Mixtures with 10 cm Slump (No bleeding and slump loss exist)								
BAB-9	250	190	0,76	**4725**	**225**	**4400**	**242**	Moderate
BAB-10	300	190	0,63	**3750**	**175**	**3560**	**188**	Moderate
BAB-11	350	190	0,54	**3460**	**190**	**2969**	**163**	Moderate
BAB-12	400	190	0,48	**3289**	**175**	**2420**	**143**	Moderate
BAB-13	450	190	0,42	**3010**	**163**	**2230**	**140**	Moderate
OPC Concrete Mixtures with 15 cm Slump (No bleeding and slump lost exist)								
NPC-1	250	200	0,80	**7125**	**325**	**6710**	**342**	High
NPC-2	300	200	0,67	**6325**	**312**	**5850**	**297**	High
NPC-3	350	200	0,57	**5023**	**234**	**4788**	**251**	High
NPC-4	400	200	0,50	**4833**	**240**	**4100**	**224**	Moderate
NPC-5	450	200	0,44	**4330**	**252**	**3500**	**220**	Moderate

RESULTS AND DISCUSSION

The partial test results of both cement and concrete with BAB and normal Portland cement showed that this new BAB cement could be used in all massive concrete and in some conventional concrete structures where durability is of main concern. Despite the fact that early strength development seemed to be disadvantageous as comparing to normal Portland cement, however if necessary, by taking some precautions, this obstacle can be overcome most likely. During the pre-tests, a few chemical admixtures such as set-accelerator and high range water reducer were tried in concrete castings in order to investigate the early strength development of BAB cement concrete at 1, 3, 7 and 28 days. With a set-accelerator chemical admixture, compressive strength values of 5,0 MPa, 18,0 MPa and 29,0 MPa were obtained at 1, 3 and 7 days respectively. In addition, with a high range water reducer chemical admixture compressive strength values of 8,8 MPa, 31,2 MPa and 54,2 MPa were obtained at 1, 3 and 7 days respectively. If needed Blaine value of BAB cement can be increased by up to 4300 cm^2/g in order to obtain higher early strengths of concrete. Moreover, dynamic modulus of elasticity, velocity of longitudinal pulses and transit times were measured on both concrete specimens made with either BAB or normal Portland cement. The first results showed that there is no significant difference between the concrete specimens made with both cements.

In the second part of the research, a more detailed research will be conducted; in particular, focus will be placed on characterising the microstructure of concrete and the effects of mineral and chemical admixtures on the properties of concrete. As well, tests on concrete specimens made with different Blaine values of BAB cement will be carried out to investigate the durability against different environmental effects.

CONCLUSIONS

With an annual production of almost 3 Gt, ordinary Portland cement is the most widely used binder in construction worldwide. The projections for the global demand of Portland cement show that in the next 40 years, it will have a twofold increase reaching 6 Gt/year. Considering all the greenhouse gases emitted by cement manufacture, this production is responsible for 3% of greenhouse gases emission in the world. It is estimated that the production of cement is responsible for 5–7% of the world CO_2 emissions. The life cycle of cement shows that 95% of the CO_2 emissions occur during the production and only 5% during transportation of raw material. Thus, 0.37 kg/kg clinker are emitted during the production of the energy necessary to the manufacturing of cement and 0.53 kg/kg clinker CO_2 during the decarbonation of $CaCO_3$.

The designing of new clinkers that require less limestone and less energy for their production is a means to significantly reduce the environmental impact of this binder, the most widely used in construction worldwide. The present study focuses on the elaboration and characterization of environmentally friendly cements of very low lime saturation factor, obtained at low burning temperatures with hydraulic properties similar to those of alite cement.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to deeply thank to General Director of State Hydraulic Works (DSI-TAKK) and those individuals who provided the State Hydraulic Works with useful and helpful assistance and in particular the National Boron Institute (BOREN) and the Turkish Cement Manufacturers Association (TCMA).

REFERENCES

Türk, S., G. Gürbüz, T. Ertün, A. Yeginobali (2006),“Heat of hydration and shrinkage properties of Boron containing active belite cements”, ConcreteLife'06 - International RILEM-JCI Seminar on Concrete Durability and Service Life Planning: Curing, Crack Control, Performance in Harsh Environments, RILEM Publications SARL, pp.397 – 404.

Hewlet, P. C. (1998), Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edition, London, UK.

Theodor Staněk a, Petr Sulovský, “Active low-energy belite cement”, Cement and Concrete Research 68 (2015) 203–210, 2014 Published by Elsevier Ltd.

D. Koumpouri, G.N. Angelopoulos, “Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement”, Cement and Concrete Composites 68 (2016) 1-8, 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Larbi Kacimi, Angélique Simon-Masseron, Souria Salem, Abdelhamid Ghomari, Zoubir Derriche, “Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity”, Cement and Concrete Research 39 (2009) 559–565. 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Ana Cuesta, Enrique R. Losilla, Miguel A.G. Aranda, Jesús Sanz, Ángeles G. De la Torre, “Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants”, Cement and Concrete Research 42 (2012) 598–606, 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

“Mass Concrete” reported by ACI Committee 207.1R-05, ACI Materials Journal; November 1996.

Jinyu, L., Peng Xiaoping, Cao Jianguo, Chen Gaixin, Tian Juntao, Wang Xiujun, Lin Li, Wang Aiqin, Sui Tongbo, Wen Zhaijun, Zhang Chaoran and Shi Zhenhuan, “Development and

research of high belite cement dam concrete with low heat and high crack resistance", China Institute of Water Resource and Hydropower Research, Beijing, 100038, PRC, China Institute of Building Materials Research, Beijing, 100024, PRC, China Three Gorges Construction Corporation General, Yichang County, Hubei, Province, 443100, PRC.

Tongbo S., Lei F., Zhaijun W., Jing W., Zhonglun Z., "Study on the Properties of High Strength Concrete Using High Belite Cement", Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 2, No.2, pp. 201-206, Japan Concrete Institute, 2004.

Ahşabın Borik Asit ve Viniltrimetoksisilan ile Modifikasyonu

Şebnem S. Arpaci[1], Emrah Pesman[2], Mahmut A. Ermeydan[1], Eylem D. Tomak[1]

[1] Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 16310 Bursa (e-mail: sebnem.arpaci@btu.edu.tr, mahmut.ermeydan@btu.edu.tr, eylem.dizman@btu.edu.tr)

[2] Artvin Çoruh Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 08100 Artvin (e-mail: emrahpesman@artvin.edu.tr)

ÖZET

Borun farklı kimyasallar ve yöntemlerle ahşap malzemeye sabitlenmesi üzerine geçmişten günümüze çok sayıda çalışma yapılsa da, henüz ekonomik olarak uygulanabilirliği kabul edilecek bir yöntem ve tam başarı sağlayan bir kimyasal formülasyon geliştirilememiştir.

Bu çalışma, borik asit ve viniltrimetoksisilan ile kimyasal modifikasyon işlemi sonucunda borun ahşap malzeme içine sabitlenmesi amacıyla tasarlanmıştır. Modifiye edilen ahşap malzemede bor tespiti, yıkanma testi sonrasında indüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi(ICP) ile analiz edilmiştir. Ayrıca, örneklerin termal bozunması termogravimetrik analiz (TGA) ile kimyasal yapısındaki değişimler ise Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi(FTIR) ile analiz edilmiştir.

ICP analizi sonucunda modifikasyon işlemiyle ahşaba emdirilen borun neredeyse tamamının ahşap malzemeden yıkandığı tespit edilmiştir. TGA sonucunda yıkanmış ve kontrol örneklerindeki ağırlık kaybı yıkanmamış örneklere kıyasla daha fazla bulunmuştur. Modifiye edilmiş örnekler yıkanma sonrasında kontrol örneklerine benzer bir TGA eğrisi vermiştir. FTIR analizi sonucuna göre, modifikasyon sonrasında viniltrimetoksisilanın odun içinde bulunmaktadır ancak yıkanma sonrasında silanın büyük miktarının da borik asit gibi odundan yıkandığı ve fikse olamadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ele alındığında borik asit ve viniltrimetoksisilan kullanılarak yapılan kimyasal modifikasyon işleminde daha iyi polimerizasyon sağlanması için yöntemin iyileştirilmesine ihtiyaç olduğu anlaşılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: ICP-OES, TGA, FTIR, borik asit, viniltrimetoksisilan

ABSTRACT

Although a number of studies have been carried out from the past to the present on the fixation of boron to wood by different chemicals and methods, a chemical formulation has not been developed which provides a method to be considered valid yet and complete success.

In this study, boric acid and vinyltrimethoxysilane formulation is intended to fix the boron into wood material as a result of chemical modification process. In boron treated wood, boron detection was analyzed by inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy. In addition, thermal character of the samples was determined by thermogravimetric analysis (TGA) and changes in chemical structure were investigated by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy.

As a result of the ICP analysis, it was found that almost all of the boron impregnated in wood was washed away from wood. From TG analysis, the weight loss in the control samples was higher than the unleached samples. The modified samples showed a thermal performance similar to the control samples after leaching. According to the results of the FTIR analysis, vinyltrimethoxysilane was present in the wood after modification, but after leaching, it was determined that the large amount of silane as well as boric acid were removed from wood.

When these results are considered, it was understood that there is a need to improve the method for better polymerization of vinyltrimethoxysilane.

Keywords: ICP-OES, TGA, FTIR, boric acid, vinyltrimethoxysilane

GİRİŞ

Kimyasal modifikasyon, hücre çeper bileşenlerinde bulunan hidrofilik -OH gruplarının, hidrofobik gruplara dönüştürülmesiyle (Salman ve ark., 2014) kimyasal reaksiyonu ifade etmekte ve ahşapta, boyutsal kararlılık, su iticilik, biyolojik dayanım gibi pek çok özelliği iyileştirmeyi hedeflemektedir. Bu açıdan kimyasal modifikasyon yöntemleri emprenye maddelerine alternatif bir koruma yöntemi olarak ele alınabilmektedir (Homan ve ark., 2004). Bor içeren ahşap koruyucu maddeleri nispeten düşük maliyetli kimyasallar olmakla beraber, çevre için minimum zehirlilik etkiye sahiptir. Ek olarak, bor bazlı koruyucular renksiz, kokusuz, aşındırıcı ve yanmaz özelliktedir. Ancak, ahşap malzeme yağmur altında ve toprakla temas eden yerlerde kullanıldığında, bu kimyasal maddenin malzemeden yıkanması, kullanım yerleri için olumsuz kabul edilmesine yol açmaktadır (Sivrikaya ve Saraçbaşı, 2004). Birçok araştırmacı borlu bileşiklerin kullanımı sırasında suda kolayca çözünmesi problemini en aza indirmeyi hedefleyen çalışmalara yoğunlaşmıştır. Thévenon ve ark. (2010), yaptıkları çalışmada yoğunlaştırılmış poliflavonoid tanenlerinin borik asit ile kompleks hale getirilmesini sağlayarak, heksamin ile çapraz bağlanmasına ve sertleştirilmesine dayanan ahşap koruyucu madde elde etmiştir. Yapılan çalışma ile borun yıkanma özelliğini büyük ölçüde azaltmıştır. Ayrıca, bu kombinasyonlarla işlenen ahşapta, yıkama işlemi öncesi ve sonrasında mantar dayanıklılığı artmıştır. Mourant ve ark. (2009), bakır klorür veya bir bakır klorür / sodyum borat karışımı ile yapılan iki aşamalı işlemin ardından çeşitli miktarda pirolitik yağ içeren bir PF-reçinesini emprenye ederek hem bakırın hem de borun yıkanma kabiliyetini azaltmaya yönelik çalışma yapmıştır. Gezer ve ark. (1999), yaptıkları çalışmada ahşap malzemeyi borik asit ve sodyum borat, polietilenglikol-400 (PEG-400), polietilenglikol-600 (PEG-600) ile emprenye işlemi uygulamışlar, PEG ve borun emprenye işleminin bor yıkanmasını çok az engellediği veya hiç engellemediği görülmüştür. Literatürde borlu bileşiklerin ahşaptan yıkanmasının azaltılmasına yönelik yapılan çalışmalardaki stratejiler Obanda ve ark. (2008) tarafından ayrıntılarıyla rapor edilmiştir.

Silanlar, çizilmeye dayanıklı yüzeyler, organik ve inorganik malzemeler arasında yapışma arttırıcı maddeler gibi birçok uygulamada modifikasyon ajanları olarak uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Ayrıca silanların, titanatlar, zirkonatlar, triazin bileşikleri gibi uyumlaştırıcı maddeler kullanılmasının da lif-polimer adezyonunu geliştirdiği bilinmektedir (Herrera-Franco ve Valadez-Gonzalez, 2004). Kartal ve ark. (2009), ahşap malzemeden borun yıkanmasını azaltma ve mantarlara karşı biyolojik dayanıklılığını arttırma potansiyeli için, silikon bazlı tetraetoksisilan ve metiltrietoksisilan kullanmışlardır. ICP spektroskopik analizleri sonucunda, ahşap malzemeden borun %40 oranında yıkanmasının engellendiği belirtilmiştir. Yapılan farklı bir çalışmada birleştirici ajan y-metakriloksipropiltrimetoksisilan kavak, huş ağacı ve çam numunelerinde, boyutsal kararlılığı sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Söz konusu birleştirici ajanının denenmesiyle, literatürde sık olarak kullanılan diğer uyumlaştırıcılarla (epoksitler, anhidritler ve izosiyanatlar) kıyaslandığında benzer ve olumlu sonuçlar alındığı belirtilmiştir (Herrera-Franco ve Valadez-Gonzalez, 2004).

Bu çalışmada, borik asit (BA) ve viniltrimetoksisilan (S) ile gerçekleştirilen kimyasal modifikasyon işleminin ahşap malzemeden borun yıkanmasına etkisi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda borun ahşap malzeme içindeki tespiti için ICP analizi yıkanmış ve yıkanmamış örneklerde yapılmıştır. Ayrıca örneklerin kimyasal yapısındaki değişiklikler FTIR ile ve termal bozunması termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir.

MATERYAL ve METOD

Materyal

Çalışma kapsamında 10 adet 19x19x19 mm boyutunda Sibirya çamı (*Pinus sibirica*) kullanılmıştır. Örnekler 1. sınıf kerestelerin diri odun kısmından, düzgün lifli, budaksız, çatlaksız, renk ve yoğunluk farkı olmayan, yıllık halka yapısı düzenli olacak şekilde hazırlanmıştır. Kimyasal modifikasyon işleminde %2'lik borik asit (H_3BO_3), %13'lük viniltrimetoksisilan, %2,6'lik katalizör maddesi ve çözücü olarak dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Kimyasal modifikasyon öncesinde örnekler DMF ile şişmesi sağlanmıştır.

Modifikasyon işlemi

Hazırlanan deney örnekleri 103°C'de kurutma fırınında ağırlığı değişmez hale gelinceye kadar bekletilmiş ve işlem sonrasında ağırlık ölçümü yapılmıştır. Kuru haldeki 10 adet deney örneği reaksiyon balonuna alınarak üzerine 300 ml DMF ilave edilmiş ve ardından 45 dakika 760 mmHg altında vakum işlemi yapılmıştır. Vakum işleminden sonra ön işlem görmüş örnekler reaksiyon balonu içinde 1 gün bekletilmiş ve sonrasında tam kuru hale getirilerek modifikasyon işlemine hazır hale getirilmiştir. Test örnekleri, %2 BA, %13 viniltrimetoksisilan, %2,6 katalizör maddesi karışımı üzerine çözücü ilave edilerek 300 ml'ye tamamlanmış reaksiyon balonu içerisine alınmış, 45 dakika 760 mmHg altında vakum işlemi tamamlandıktan sonra, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 105°C'de 1 gün boyunca karıştırılmış, ertesi gün reaksiyon çözeltisinden çıkarılan örnekler 120°C'lik fırında 6 saat bekletilmiştir.

Yıkanma Deneyi

Yıkanma testi için AWPA E11-97'e göre, 6 adet modifiye edilmiş örnek kullanılmıştır. Örnekler vakum desikatöründe 700 mmHg'lık vakum ile 20 dk boyunca saf su ile emprenye edilmiştir. 6, 24, 48 saat ve sonrasındaki her 48 saatte toplam 7 gün boyunca, örneklerin bulunduğu kaptaki su yenisiyle değiştirilmiştir. 7 gün sonra örnekler sudan çıkarılmış ve oda şartlarında kondenzasyonu sağlanmıştır.

Test Örneklerindeki Bor Analizi

Bor analizi için yıkanma testine tabi tutulan 6 adet ve yıkanmamış 4 adet odun örneği laboratuvar tipi İKA öğütme değirmeninde 0,5 mm elek aralığından geçirilerek öğütülmüştür. Öğütülen örnekler mikrodalga fırında yakılarak sıvılaştırılmış ardından Artvin Çoruh Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuarındaki ICP-OES cihazında (Perkin Elmer, Optima 8000 DV) numunelerdeki bor miktarı belirlenmiştir.

FTIR Analizi

Öğütülmüş Sibirya çamı örnekleri yapısındaki fonksiyonel grupları incelemek amacıyla, FTIR spektrumları Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuarındaki Bruker Tensor 37 cihazında ATR modülü kullanılarak alınmıştır. 2000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte, 32 ölçüm şeklinde yapılmıştır. Elde edilen spektrumlar Bruker OPUS 7.2 yazılımı kullanılarak değerlendirilmiştir.

Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz (TGA), Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği laboratuarındaki Hitachi Hi-Tech STA7200'de belirlenmiştir. TGA testleri bir odun örneği ısı kaynağına maruz kalırken o örnekte yapılan ağırlık ölçümlerini temel alan enstrümantal yöntemlerdendir. Bu yöntemde malzemenin termal bozunması incelenmektedir. TGA eğrileri 50 mL/min azot gazı akışında 10.0°C/min tarama oranı ile elde edilmiştir. 10 mg odun tozu, cihaz panı içine koyularak 30-800°C arasında ana kütledeki ağırlık kayıpları zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilmiştir.

BULGULAR ve TARTIŞMA

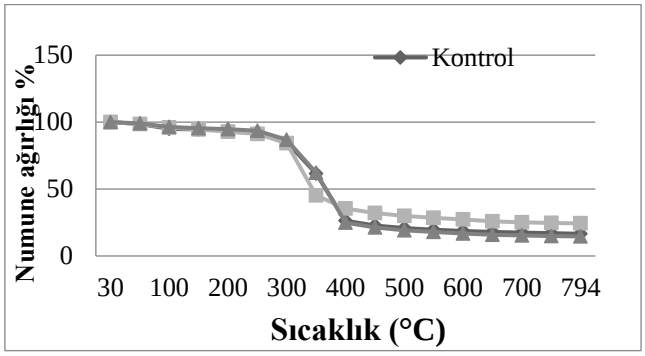
Bor Analizine İlişkin Bulgular

Örneklerin modifikasyon sonrasındaki ağırlık artış değeri 9.63 (±0.84)'dür. Yıkanma testi sonrasında odunda kalan bor miktarı %1 olarak belirlenmiştir. Yıkama işleminden sonra ahşap malzemede borun neredeyse tamamının yıkandığı anlaşılmaktadır. Viniltrimetoksisilan modifikasyonu borun odun içerisinde kalmasını sağlayamamıştır. Bor bileşikleri ahşap malzemeye iyi derecede nüfus edebilen, fakat hücre çeperine sabitlenemeyen kimyasal maddelerdir ve bu durumdan dolayı su ile temas ettiklerinde kolayca yıkanabilmektedir.

Termogravimetrik Analize İlişkin Bulgular

Termogravimetrik analiz ile kontrol ve test örneklerinin (yıkanmış ve yıkanmamış) termal davranışları incelenmiştir. 30-800ºC arasındaki sıcaklık uygulaması ile örnek ağırlığındaki değişimin yüzdesi belirlenmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde örneklerin 100ºC'deki ağırlık kayıplarının çok düşük olmasının nedeni örnek içindeki mevcut suyun buharlaşmasından kaynaklanmıştır. 200ºC'ye kadar yine odunda meydana gelen bozunmalar azdır. Grafik incelendiğinde, 300ºC'den sonra yıkanmamış örneklerin tedrici bir bozunma gösterdiği; buna karşılık yıkanmış ve kontrol örneğinin yapısında daha ani ve hızlı bir bozunmanın meydana geldiği görülmektedir. 450-500ºC'de borik asidin örnekler üzerindeki etkisi daha belirgin bir şekilde kendini göstermiştir. Bu sıcaklık aralığından sonra, bozunma, daha kararlı bir şekilde devam etmiş ve sonuçta, borik asit ile örneğin bozunmadan kalan kısmının oranı büyük ölçüde artmıştır. Literatürde yapılan TGA çalışmaları neticesinde, bozunma mekanizmasında ağırlık kayıplarının 350-500ºC arasında keskin bir seyir izlediği; ancak yanmayı geciktirici madde ilavesine bağlı olarak iyileşme gösterdiği; 500ºC'den sonra meydana gelen değişimlerin daha yavaş olduğu belirtilmiştir (Ustaömer, 2008). Yıkanmamış odun örnekleri, yıkanmış ve kontrol örneklerine göre daha erken bozunmaya uğramıştır. Borlu bileşik içeren odun örnekleri düşük sıcaklıklarda yüksek ağırlık kaybı gösterirken, yüksek sıcaklıklarda düşük ağırlık kaybı gösterirler ve endotermik bir reaksiyon meydana gelmesiyle yanmaya karşı daha iyi bir dayanım özelliği sergilerler (Wang ve ark., 2004). LeVan ve Tran (1990), BA ve BX'in odunun dehidrasyon reaksiyonlarını katalizleyerek kömürleşme formu oluşturduklarını ifade etmiştir. Kontrol ve yıkanmış test örneklerinde 300°C ve 400°C arasında önemli derece ağırlık kaybı görülmektedir. Bunun nedeni, borun ahşap malzemeden tamamen yıkandığı göz önünde tutulursa, odun kimyasal yapısını oluşturan bileşenlerinde, bu sıcaklık aralığında bozunma meydana geldiği söylenebilir. Qu ve ark.'na (2011) göre, bu aşama ahşap malzemenin yanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Baysal ve ark.'na (2007) göre, borlu bileşik ve polimer ile işlem görmüş örneklerde bulunan bor nedeniyle odun daha güç tutuşur hale geldiği belirtilmiştir.

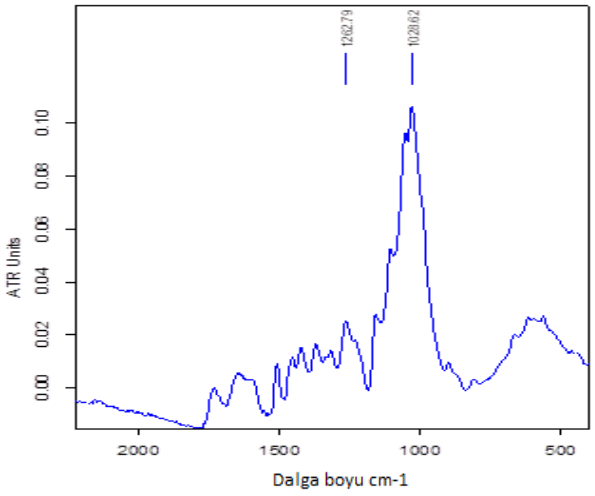
Analiz sonunda yıkanmamış örneklerde %24 kadar katı madde kalırken, yıkanmış örneklerde % 14 ve kontrol örneklerinde % 17 katı madde tespit edilmiştir. Test sonrasında kalan kalıntı, lignin bozunmasından dolayı oluşan kömürleşmiş yapıyı içermektedir (Wang ve Cooper, 2007). TGA sonuçları da yine ICP sonuçlarına benzer şekilde örneklerden borik asidin tamamen yıkandığını ve sonuçların kontrol örneklerine benzer olduğunu göstermiştir.



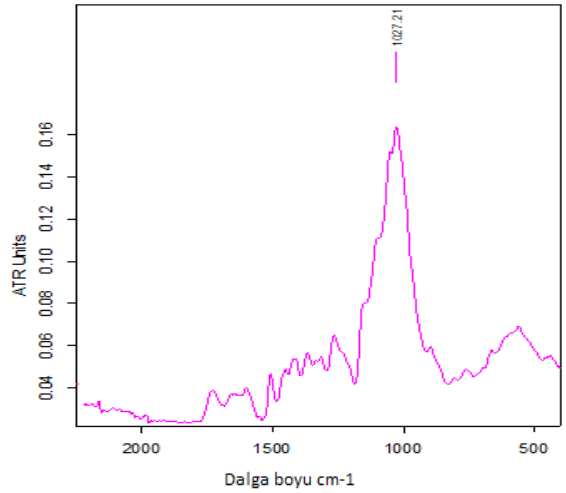
Şekil 1: Borik asit ve viniltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş sibirya çamı örneklerinin TGA eğrisi

FTIR Analizine İlişkin Bulgular

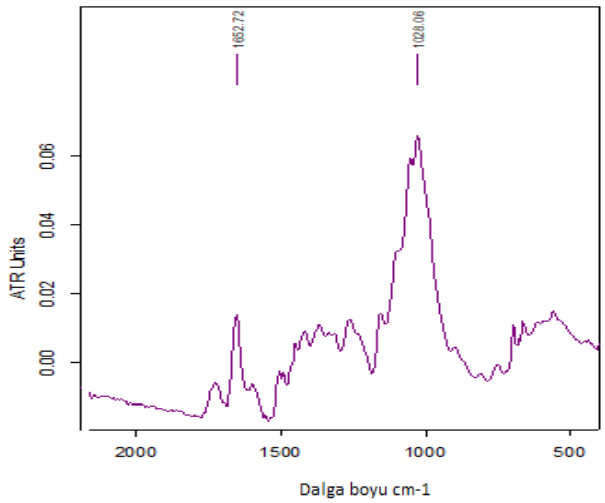
Şekil 2,3 ve 4'te kontrol, S- BA yıkanmış ve S-BA yıkanmamış örneklerin FTIR spektrası parmak izi bölgesinde gösterilmektedir. Kontrol spektrumu (Şekil 2) incelendiğinde, odun polimerlerine ait pikler gözlenmiştir. 1508 cm^{-1} piki ligninin karakteristik piki olarak literatürde tanımlanmaktadır. 1230-1270 cm^{-1} bant aralığı lignin ve hemiselülozdaki CO gerilimi ile guayasil halkasındaki titreşimi gösterdiği bilinmektedir. 900, 1025, 1030 ve 1050 cm^{-1} civarındaki pikler; selülozdaki bağ tiplerini göstermektedir (Traoré ve ark., 2016). Kontrol (Şekil 2) ve S-BA yıkanmamış (Şekil 4) örneklerin FTIR spektrumları kıyaslandığında, C=C gerilme pikinin 1662 cm^{-1}'de kuvvetli bir şekilde gözlendiği anlaşılmaktadır. Bu pikin viniltrimetoksisilandan kaynaklandığı bilinmekte olup (Mali ve ark., 2017), reaksiyona girmemiş silan üzerindeki vinil gruplarından kaynaklanmaktadır. S-BA yıkanmış (Şekil 3) örneklerin FTIR spektrumunu bakıldığında 1662 cm^{-1} pikinin ortadan kaybolduğu görülmüş, bunun silana bağlı vinil gruplarının yıkanmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca S-BA yıkanmış örneklerinde (Şekil 3), 1508 cm^{-1} lignin halka gerilmesi pik yoğunluğunun azaldığı görülmekte olup, bunun işlem sırasında kullanılan sıcaklık ve DMF sebebiyle ligninin bir kısmının yıkanmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, yıkanmış örneklerin ağırlık artışları başlangıca göre %4 artış gösterdiği bilinmekte olup, bunun yeni kurulan Si-O-C bağlarından olabileceği bilinmektedir. Ancak az miktarda yapılan bu bağlanmadan kaynaklı piklerin 1000 cm^{-1} bandında olduğu bilinmekte olup, bu bölgede yoğun selüloz bandı bulunduğundan silan bağları gözlenememiştir.



Şekil 2: Kontrol örneklerinin FTIR eğrisi



Şekil 3: S-BA yıkanmış test örneklerinin FTIR eğrisi



Şekil 4: S-BA yıkanmamış test örneklerinin FTIR eğrisi

SONUÇLAR

Bu çalışmada gerçekleştirilen kimyasal modifikasyon işlemi ile borun ahşap malzemeye sabitlenmesi başarı ile sonuçlanmamış, örneklerdeki borik asidin neredeyse tamamı yıkanmıştır. TGA analizi ile yıkanmamış test örneklerinde yanmaya karşı bir dayanım gözlenirken, yıkanmış test örneklerinde borik asidin de yıkanması nedeniyle kontrol örneklerine benzer bir eğilim bulunmuştur. Yıkanmamış örneklerde TGA sonrasında elde edilen kütle, kontrol örneklerine kıyasla %30 daha fazladır. FTIR spektrumlarında, yıkanmamış örneklerde silanın varlığı tespit edilmiştir ancak yıkanmış örneklerde silan piklerinde kaybolma gözlenmiştir. Bu durum yıkanma deneyi esnasında borik asidin yanı sıra viniltrimetoksisilanın da yıkandığını, odunda kalıcı bir polimerleşme oluşmadığını göstermiştir. Viniltrimetoksisilanın odunda kalıcı olarak polimerleşmesi sağlanabilirse borik asidin de yıkanması azaltılabilir. Söz konusu bileşiklerin ahşap uygulamalarında optimizasyon çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır.

TEŞEKKÜR

ICP analizleri için Artvin Çoruh Üniversitesi'nden Mustafa Umut Konanç'a ve TGA analizi için Bursa Teknik Üniversitesi'nden Salih Kaya'ya ve FTIR analizi için Merve Cambazoğlu'na teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. AWPA-11, Standard Method for Determining Leachability of Wood Preservations, E11-97, American Wood Preservers' Association Standard, 2000.

2. Baysal, E., Yalınkılıç, M., K., Altınok, M., Sönmez, A., Peker, H. Çolak, M. Some Physical, Biological, Mechanical and Fire Properties of Wood Polymer Composite (WPC) Pretreated with Boric Acid and Borax Mixture, Construction and Building Materials, 21, 9, 1879-1885, 2007.

3. Gezer, E. D., Michael, J. H., Morrell, J. J. Effects of glycol on leachability and efficacy of boron wood preservatives. *Wood and fiber science*, *31*(2), 136-142, 1999.

4. Herrera-Franco, P. J., Valadez-Gonzalez, A. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, *35*(3), 339-345, 2004.

5. Homan, W. J., Jorissen, A. J. Wood modification developments. *Heron*, *49*(4), 360-369, 2004.

6. Kartal, S. N., Yoshimura, T., Imamura, Y. Modification of wood with Si compounds to limit boron leaching from treated wood and to increase termite and decay resistance. *International biodeterioration & biodegradation*, *63*(2), 187-190, 2009.

7. Levan, S., L. ve Tran, H., C. The Role of Boron in Flame-Retardant Treatments, in: Hamel, Margaret, Ed. 1st International Conference On Wood Protection With Diffusible Preservatives, *Forest Products Research Society*, 47355, 39-41, 1990.

8. Mali, M., Kadam, P. Mhaske, S. Preparation and characterization of vinyltrimethoxysilane and dicumyl peroxide–cured (ethylene propylene diene monomer)/polypropylene thermoplastic vulcanizates. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 23: 312-320, 2017.

9. Mourant, D., Yang, D. Q., Lu, X., Riedl, B., Roy, C. Copper and boron fixation in wood by pyrolytic resins. *Bioresource technology*, *100*(3), 1442-1449, 2009.

10. Obanda, N., D., Shupe, F., T. Barnes, M., H. Reducing Leaching of Boron Based Wood Preservatives-A Review of Research, *Bioresource Technology*, 99, 7312–7322, 2008.

11. Qu, H., Wu, W., Wu, H., Xie, J. Xu, J. Study on the Effects of Flame Retardants on the Thermal Decomposition of Wood by TG–MS, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103, 935–942, 2011.

12. Salman, S., Pétrissans, A., Thévenon, M. F., Dumarçay, S., Perrin, D., Pollier, B., Gérardin, P. Development of new wood treatments combining boron impregnation and thermo modification: effect of additives on boron leachability. *European Journal of Wood and Wood Products*, *72*(3), 355-365, 2014.

13. Sivrikaya, H., Saraçbaşı, A. Bor Madeninin Ahşap Koruma Endüstrisinde Değerlendirilmesi, II. *Uluslararası Bor Sempozyumu, s*, 365-372, 2004.

14. Thévenon, M. F., Tondi, G., Pizzi, A. Friendly wood preservative system based on polymerized tannin resin-boric acid for outdoor applications. Maderas. Ciencia y tecnología, 12(3), 253-257, 2010.

15. Traoré, M., Kaal, J., Cortizas, A. M. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *153*, 63-70, 2016.

16. Ustaömer, D., Çeşitli Yanmayı Geciktirici Kimyasal Maddelerle Muamele Edilerek Üretilmiş Orta Yoğunluktaki Liflevhaların (MDF) Özelliklerindeki Değişimlerin Belirlenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2008.

17. Wang, J. ve Cooper, P. Fire, Flame Resistance and Thermal Properties of Oil Thermally treated Wood, *38. IRG Annual Meeting*, Jackson Lake Lodge, Wyoming, USA, IRG-WP 07-40361, 2007.

18. Wang, Q., Li, J. ve Winandy, E., J. Chemical Mechanism of Fire Retardance of Boric Acid on Wood, *Wood Science and Technology*, 38, 5, 375-389, 2004.

Effect of Styrene Modification on Boron Leaching from Wood

Eylem D. Tomak[1], Mahmut A. Ermeydan[1], Sebnem S. Arpaci[1], Emrah Pesman[2]

[1] Bursa Technical University, Faculty of Forestry, Forest Industry Engineering Department, 16310 Bursa (e-mail: eylem.dizman@btu.edu.tr, mahmut.ermeydan@btu.edu.tr, sebnem.arpaci@btu.edu.tr)

[2] Artvin Coruh University, Faculty of Forestry, Forest Industry Engineering Department, 08100 Artvin (e-mail: emrahpesman@artvin.edu.tr)

ABSTRACT

In recent years, consumer demands oriented use of environmental friendly wood preservatives for wood protection purposes. Boron compounds are one of the most studied chemicals and have potential of being an alternative to toxic traditional wood preservatives. Boron is highly effective against a wide variety of wood destroying insects and fungi, however, it leaches from wood under service conditions especially in outdoor. A great deal of effort is undertaken to fix the boron into wood by many strategies such as surface treatments, water repellents, organoboron compounds, protein borates and in-situ polymerization.

This study aims to limit boron leaching from Siberian pine wood by styrene modification. For this purpose, tosylated wood was impregnated with 2% boric acid, then styrene was impregnated into wood to further polymerize in 25% dimethyl formamide at 80°C. Leaching test was conducted according to AWPA11-97 for a week, and leachate was collected during the test. Furthermore, water absorption levels of samples during the leaching test was calculated, and compared with the controls. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) analysis was performed on both un-leached and leached wood samples to determine the effect of styrene modification on decreasing the boron leaching from wood. Inhibition of fungal growth was evaluated on leachate containing broth medium by *Coniophora puteana*, *Trametes versicolor*, *Poria placenta*, *Chaetomium globosum* and *Penicillium chrysogenum*. Fungal growth was monitored every two days, and growth of tested fungi on leachate was compared with growth of fungi cultures in control medium.

In the results, we observed that the styrene modification did not prevent boron leaching. 98% of boric acid leached out from wood in comparison to initial boric acid level in wood. Fungal mycelium of *Coniophora puteana*, *Chaetomium globosum* and *Penicillium chrysogenum* were covered the petri dishes while *Poria placenta* and *Trametes versicolor* had no growth on the leachate. Water absorption of modified samples decreased as a rate of 50% in comparison to controls after 96h of water immersion period. The results clearly showed such a modification method improved water repellency of wood, however, it was not an effective method to prevent boric acid from wood under wet conditions.

INTRODUCTION

Impregnation of wood with chemicals is needed to protect wood from insects, fungi etc. in many applications (Atılgan et al., 2011). In the recent years, the use of conventional heavy-duty wood preservatives has been limited due to environmental concerns. Therefore, demand for environmental friendly wood preservatives has been increased. Boron compounds protect wood against both fungi and insects without any adverse effect to human and mammalian. However, they highly leach out from wood under service conditions since they do not chemically fix in wood (Salman et al., 2014). Therefore, future effectiveness of boron compounds depends on enhancement of their stability in wood under wet conditions (Baysal et al., 2007).

In the past studies, polymers and water repellent reagents have been used for their ability to reduce boron leaching, increase dimensional stability, and provide biological and fire resistance (Baysal et al., 2006a). Boron is considered to increase biological and fire resistance of wood in a combination with vinyl monomers (Baysal et al., 2006b). In addition, it is well known that vinyl monomers provide dimensional stability and increased strength properties of wood. For these reasons, combinations of boron with other water repellent agents have been commonly evaluated for wood preservation in outdoor applications (Gecer et al., 2015). Baysal et al. (2007) reported increased decay resistance and fire properties with the combination of styrene, methyl methacrylate and their mixture with boron. Yalinkilic (2000), investigated water absorption levels of wood polymer composites pre-impregnated with aqueous solution of boric acid, and reported styrene was the most effective monomer followed by methyl methacrylate and mixture treatment in reducing water absorption levels. Yildiz (1992) reported that impregnation with boron compounds improved some technological properties of wood, and additional treatment with water repellents avoided boron leaching. Compressed-wood polymer composites (CWPC) prepared by boric acid and in situ polymerization of vinyl monomers such as styrene and methyl methacrylate showed good resistance to biological degradation (Yalinkilic et al., 1998). In a study by Baysal et al. (2006b), vinyl monomers were examined as a second treatment of wood pre-impregnated with aqueous boron solutions, and they found a reduction in boron leaching from wood. Tomak et al. (2011) studied different oils for preventing leaching of boron compounds from wood, and found some promising results with the oil and boron combinations.

In this study, Siberian pine wood samples were impregnated with a combination of boric acid and styrene, and further polymerized by heat initiated radical polymerization. It was hypothesized that styrene may lock boric acid in polymeric stack and prevent entrance of water molecules inside wood, and therefore, it was aimed to reduce boron leaching from wood. For this purpose, leaching test was conducted for the modified samples, and boron inside leached and un-leached samples was detected by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Amount of remained boron (%) in leached samples were determined. Water absorption levels of modified samples were also determined during the leaching test. Fungal growth was evaluated on leachate containing broth medium by 5 wood degrading organisms namely *Coniophora puteana*, *Trametes versicolor*, *Poria placenta*, *Chaetomium globosum* and *Penicillium chrysogenum*.

METHODS

Chemicals

Boric acid (BA), tosyl chloride, pyridine, styrene, benzoyl peroxide, dimethyl formamide (DMF) and acetone were purchased from Merck chemicals and used as delivered.

Boron Impregnation and Styrene Polymerization

Siberian pine samples were first tosylated as reported (Ermeydan et al., 2014) with tosyl chloride in pyridine. After tosylation pre-treatment, 2% BA dissolved in DMF was impregnated into wood samples by vacuum under 760 mmHg. Then samples were put into styrene monomer including 2% benzoyl peroxide as catalyst. 25% of DMF were added to the reaction mixture, then the reaction mixture was heated to 85°C for 18 h for polymerization. After the reaction was stopped, samples were washed only with acetone for 5 min.

Leaching Test and Boron Analysis

Six modified samples were leached according to AWPA E11-97 standard with some modifications. Samples were first vacuum impregnated with deionized water for 20 min and then and leached for 7 days. Fresh deionized water was replaced after 6h, 24h, 48h and

thereafter at 48-hour intervals. Four samples were kept as un-leached samples. All samples were then milled into powder, burned in a microwave oven in acidic conditions, and boron in leached and un-leached samples was analyzed quantitatively by ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 8000 DV).

Inhibition of Fungal Growth Test

Leachate was collected during the leaching test and stored at 4°C after each water replacement. Equal amount of leachate was gathered, and 5% malt extract agar dissolved in the leachate. Control malt extract agar solution was also prepared with distilled water. Then, the solutions were sterilized in an autoclave at 121°C for 20 minutes. *Coniophora puteana*, *Trametes versicolor*, *Poria placenta*, *Chaetomium globosum* and *Penicillium chrysogenum* were inoculated to sterile malt extract agar medium in the petri dishes. Petri dishes were incubated at 20°C and 65% relative humidity for a proper growth of controls. Fungal growth was monitored every two days, and growth of tested fungi on leachate was compared with growth of fungi cultures in control medium.

RESULTS AND DISCUSSION

The weight percent gain (WPG, %) of samples was 30.09% (± 1.83) after modification process. The WPG value showed wood absorbed quite high amount of chemicals. Boric acid did not inhibit the success of modification. The weight loss of modified samples after leaching test was found to be 7.33% (± 0.48). This could be due to leaching of water soluble wood extracts, boric acid and unreacted styrene from wood during the leaching test.

Water absorption rates of modified samples are shown in Fig. 1. Styrene modification decreased water absorption rates in comparison to controls. Water repellency of the method was found to be 50% after 96h of immersion period. Reduction of water absorption levels is due to increased hydrophobicity and filling the wood pores. In a previous study, water absorption of boron-monomer treated wood could be reduced 13 times as much as controls (Yalinkilic et al., 1998). Actually, limitation of water-boric acid contact through low water absorption levels was expected to slow down the boron leaching. However ICP-OES analysis showed nearly all boric acid (98%) into modified wood leached out. This result clearly showed that even a hydrophobic polymer filled the cell walls could not help to prevent boron leaching under wet conditions. Opposite to findings in this study, Yalinkilic et al. (1998) found some promising results on preventing boron leaching with the 2 step treatment of boric acid and styrene, probably polymer prevented the entry of water molecules inside wood which had a high weight percent gain around 225%. WPG levels seemed to have an important role on water absorption, and therefore, on preventing boron leaching from wood.

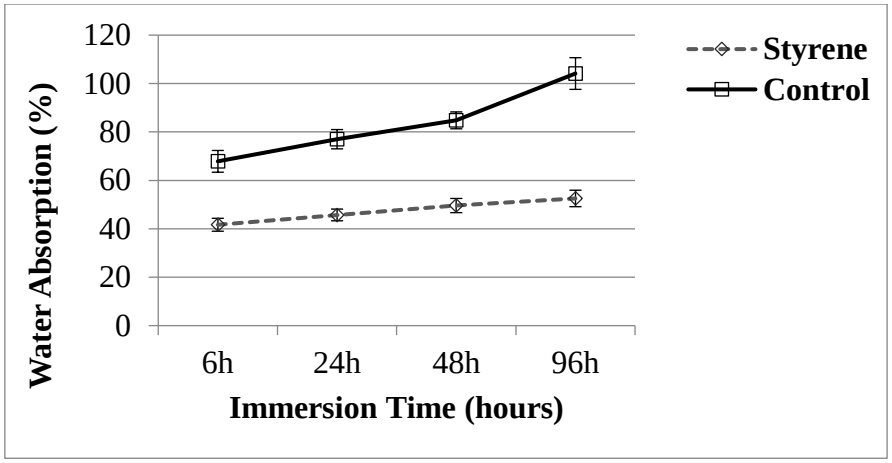


Fig. 1: Water absorption of wood samples during water immersion.

Figs. 2-6 show the growth of fungal mycelium of *Coniophora puteana*, *Trametes versicolor*, *Chaetomium globosum*, *Penicillium chrysogenum* and *Poria placenta* respectively. As can be seen from the figures, tested fungi had a proper growth on the control medium. Growth of *Coniophora puteana*, *Chaetomium globosum* and *Penicillium chrysogenum* on leachate containing medium was also similar to control medium. The leachate did not show any toxic effect against these 3 types of fungi that showing leachate did not have enough boron retention for toxic affect against to these fungi. During the leaching test water replaced with fresh water 5 times. Dilution of the leachate should be occurred. However, *Poria placenta* and *Trametes versicolor* did not show any growth on the leachate containing medium. *Poria placenta* and *Trametes versicolor* may be affected more probably due to low levels of boron had toxic effect on these types of fungi. Toxic threshold level (BAE, kg/m^3) was found to be 0.32-0.80 kg/m^3 for *P. placenta* and 0.4 kg/m^3 for *T. versicolor*, while it was 0.5-3.9 kg/m^3 for *C. puteana* (Drysdale, 1994; Freitag and Morell, 2005; Lesar and Humar, 2009). *Chaetomium globosum* and *Penicillium chrysogenum* had also a proper growth on the leachate containing agar medium. Borates at higher loadings, are only marginally effective at controlling mould fungi (Clausen and Yang, 2007). In a previous study by Clausen and Yang (2003), DOT of 5% concentration was unable to substantially inhibit mould fungi.

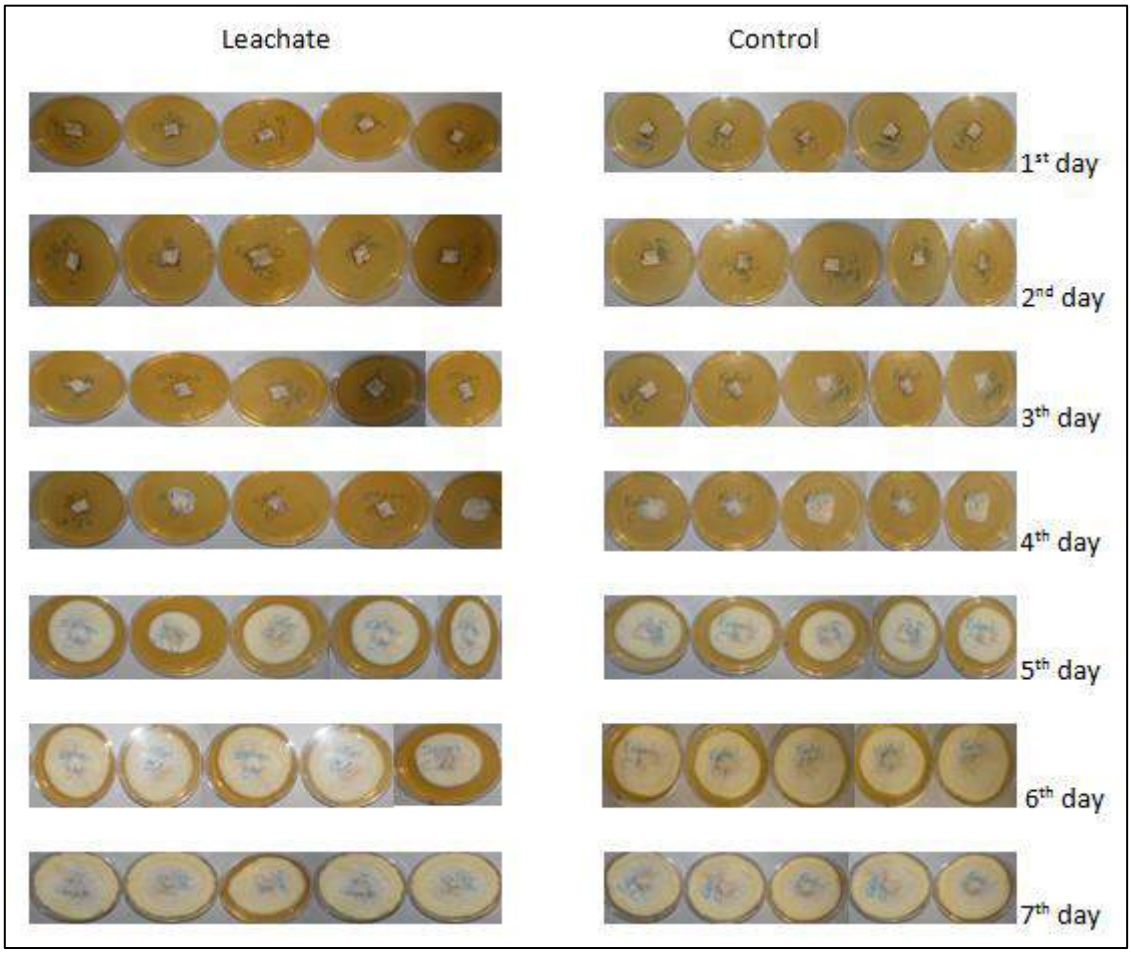


Fig. 2: *Coniophora puteana* growth on agar medium.

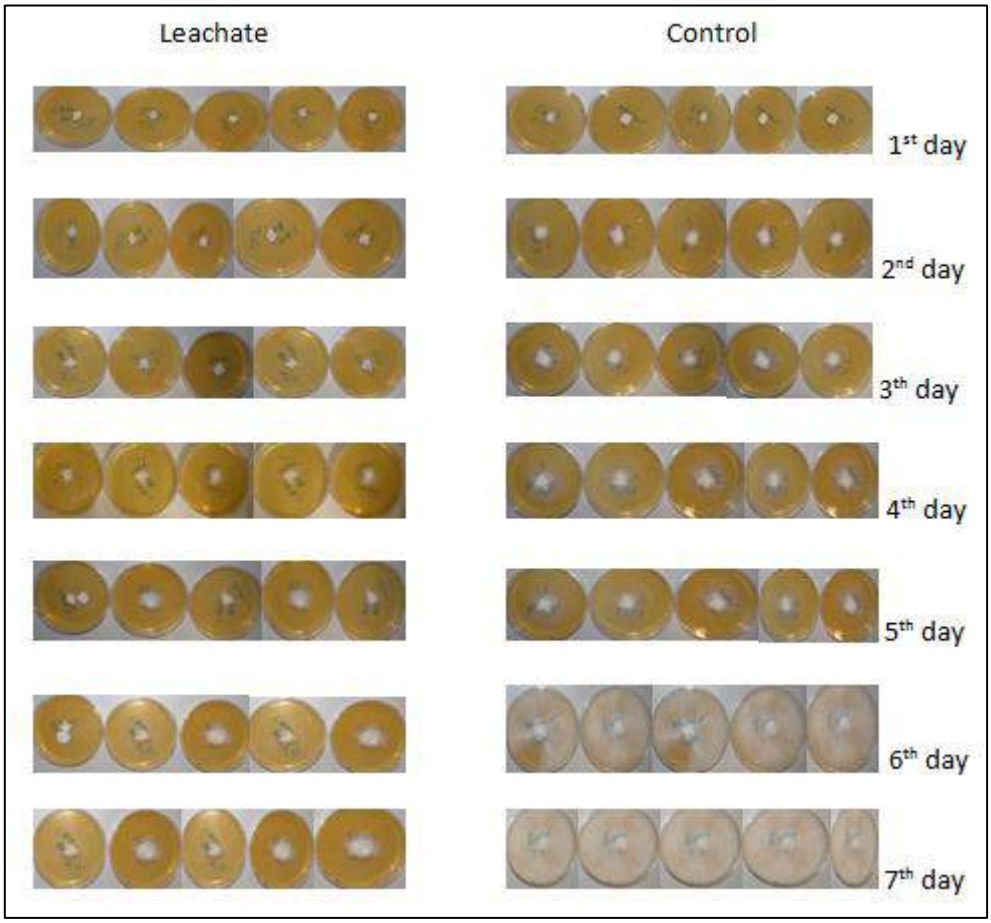


Fig. 3: *Trametes versicolor* growth on agar medium.

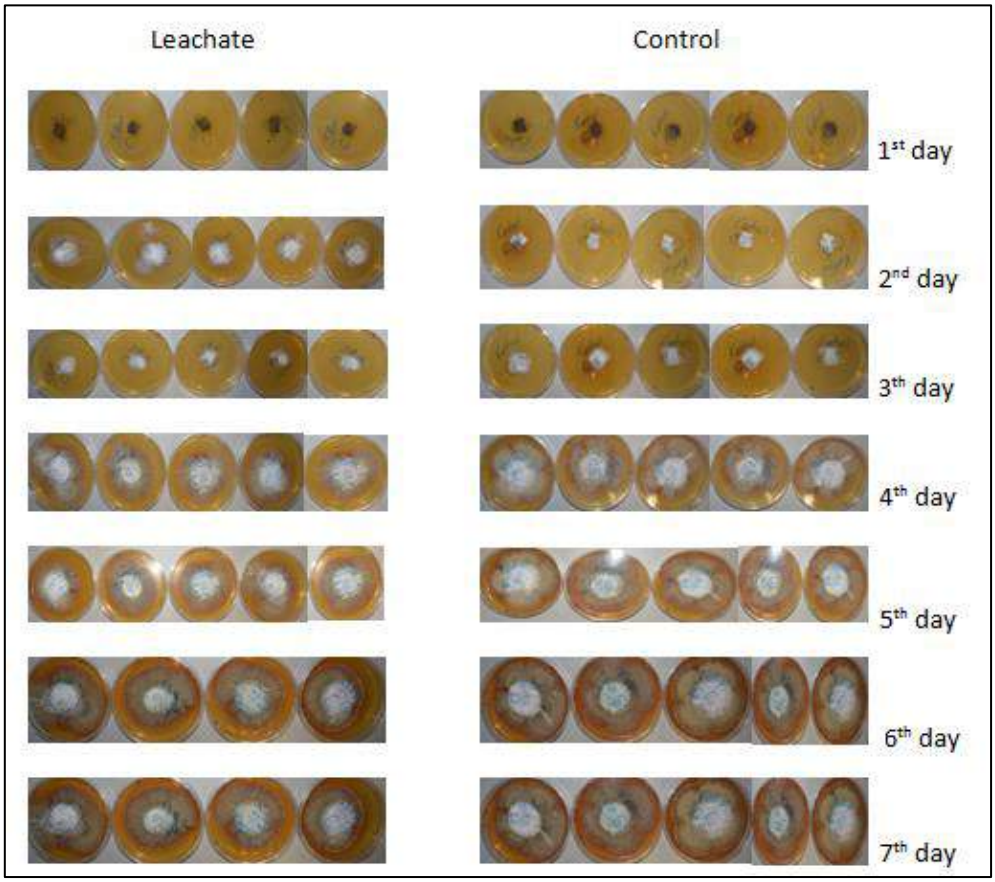


Fig. 4: *Chaetomium globosum* growth on agar medium.

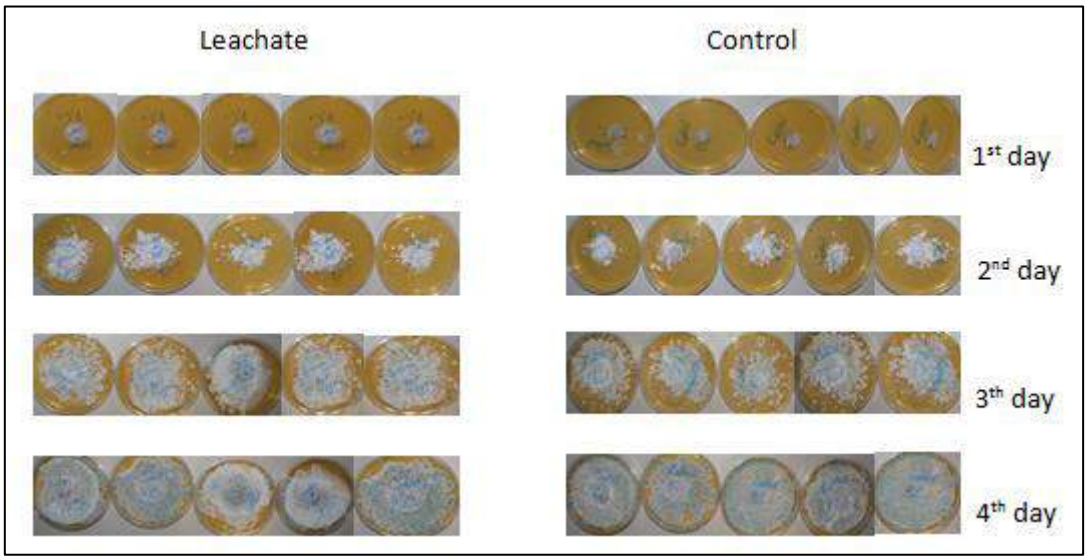


Fig. 5: *Penicillium chrysogenum* growth on agar medium.

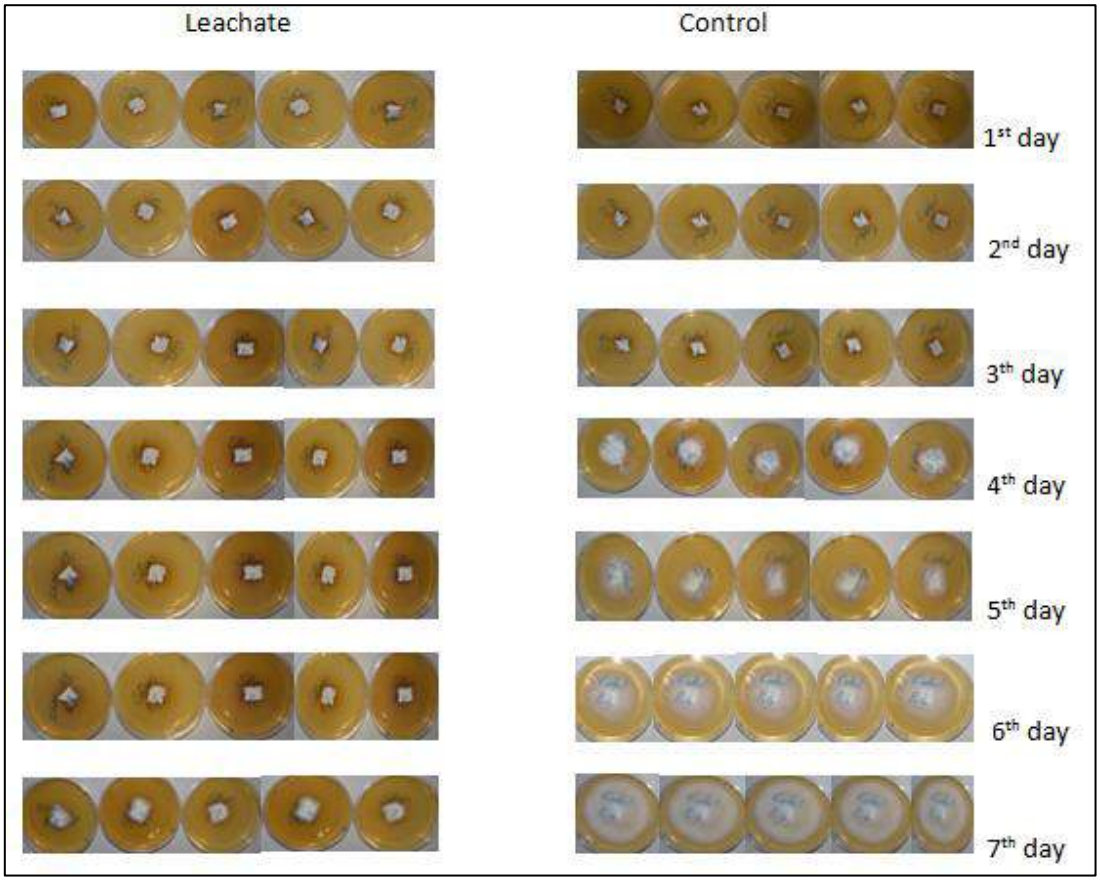


Fig. 6: *Poria placenta* growth on agar medium.

CONCLUSIONS

Boric acid and styrene modification decreased water absorption of wood as a rate of 50%, probably the modification method increased wood hydrophobicity with the filling of the wood pores. However, the method did not prevent boric acid leaching from wood under wet conditions. Higher WPG levels may limit boron leaching. Mycelium of *Coniophora puteana*, *Chaetomium globosum* and *Penicillium chrysogenum* covered on leachate containing medium whilst, mycelium of *Poria placenta* and *Trametes versicolor* did not have proper growth on the medium.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Mustafa Umut Konanc at Artvin Coruh University for ICP analysis, and Merve Cambazoglu at Bursa Technical University for helping the fungal test.

REFERENCES

1. Atılgan, A, Peker, H, Tan, H., Bakır, D . The Possibilities of Using Boron Compounds in Environmentally Friendly Furniture Industry. Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 12 (2), 126-138, 2011.

2. Baysal, E., Şimşek, H., Toker, H., Çolak, M. Yiğitbaşi, O., N. Borlu Bileşiklerle Muamele Edilen Ağaç Malzemede Higroskopisite Seviyelerinin Belirlenmesi, III. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kasım, Ankara, Bildiriler Kitabı: 51-54, 2006a.

3. Baysal, E., Sonmez, A., Colak, M., Toker, H. Amount of leachant and water absorption levels of wood treated with borates and water repellents. *Bioresource technology*, *97*(18), 2271-2279, 2006b.

4. Baysal, E., Yalinkilic, M. K., Altinok, M., Sonmez, A., Peker, H., Colak, M. Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture. *Construction and Building Materials*, *21*(9), 1879-1885, 2007.

5. Clausen, C. A., & Yang, V. Protecting wood from mould, decay, and termites with multi-component biocide systems. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *59*(1), 20-24, 2007.

6. Clausen, C. A., & Yang, V. Mold Inhibition on Unseasoned Southern Pine International Research Group on Wood Preservation, Stockholm, Sweden IRG/WP/03–10465, 2003.

7. Drysdale, J. A. Boron treatments for the preservation of wood-A review of efficacy data for fungi and termites. *Document-the International Research Group on Wood Preservation (Sweden)*, 1994.

8. Ermeydan, M. A., Cabane, E., Gierlinger, N., Koetz, J., Burgert, I. Improvement of wood material properties via in situ polymerization of styrene into tosylated cell walls. *Rsc Advances*, *4*(25), 12981-12988, 2014.

9. Freitag, C., Morrell, J. J. Development of threshold values for boron and fluoride in non-soil contact applications. *Forest products journal*, *55*(4), 97-102, 2005.

10. Gecer, M., Baysal, E., Toker, H., Turkoglu, T., Vargun, E., Yuksel, M. The effect of boron compounds impregnation on physical and mechanical properties of wood polymer composites. *Wood Research*, *60*(5), 723-738, 2015.

11. Lesar, B., Humar, M. Re-evaluation of fungicidal properties of boric acid. *European Journal of Wood and Wood Products*, *67*(4), 483, 2009.

12. Salman, S., Pétrissans, A., Thévenon, M. F., Dumarçay, S., Perrin, D., Pollier, B., Gérardin, P. Development of new wood treatments combining boron impregnation and

thermo modification: effect of additives on boron leachability. *European Journal of Wood and Wood Products*, *72*(3), 355-365, 2014.

13. Tomak, E. D., Hughes, M., Yildiz, U. C., ve Viitanen, H. The combined effects of boron and oil heat treatment on beech and Scots pine wood properties. Part 1: Boron leaching, thermogravimetric analysis, and chemical composition. *Journal of Materials Science*, *46*(3), 598-607, 2011.

14. Yalınkılıç, M., K., Tsunoda, K., Takahashi, M., Gezer, E., D., Dwianto, W. ve Nemoto, H..Enhancement of Biological and Physical Properties of Wood by Boric Acid-Vinyl Monomer Combination Treatment. *Holzforschung*, 52(6), 667-672, 1998

15. Yalınkılıc, M. K., Improvement of boron immobility in the borate-treated wood and composite materials, Kyoto University,2000.

16. Yıldız Ü.C., Ağaç Malzemenin Yapısında Meydana Getirilen Değişiklerle Bazı Teknolojik Özelliklerinin İyileştirilmesi, Orenko-92, I. Ulusal Orman Ürünleri Endüstrisi Kongresi Bildiri Metinleri, 1: 403, 1992

Kademeli Gerilme Değerleri İçin Kolemanit Dolgulu Malzemelerin Kısa Süreli Sürünme Özelliklerinin İncelenmesi

Tülin Şahin[1], Bülent Aydemir[2], Şenol Şahin[3]

[1]Kocaeli Üniversitesi, Makina Mühendisliği, Kocaeli, Turkey (tulsah@kocaeli.edu.tr)

[2]Tübitak-UME, Ulusal Metroloji Enstitüsü, Gebze-Kocaeli, Turkey (bulent.aydemir@tubitak.gov.tr)

[3]Kocaeli Üniversitesi, Makina Mühendisliği, Kocaeli, Turkey (sensah@kocaeli.edu.tr)

ÖZET

Bor ve bor ürünleri son yıllarda; inşaat ve çimento sektöründe, fiber optik, kozmetik, kauçuk ve plastik sanayisi, fotoğrafçılık, patlayıcı maddeler (havai fişek), petrol boyaları, temizlik deterjanları, aşındırıcılar, kompozit malzemeler gibi birçok alanda kullanım oranları artmaktadır. Bu alanlardan birisi olan plastik sanayisinde bor ve ürünleri, polimer malzemelerin üretiminde çeşitli amaçlar için katkı ve dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Polimerlerde bor ve bor ürünlerinin kullanım oranlarının artması, bu malzemelerin sürünme özelliklerinin araştırılmasını gerektirmektedir. Bu amaçla, polipropilen saf malzeme ve ağırlıkça %12,19, %22,6 ve %31,76 oranlarında kolemanit dolgulu malzemeler plastik enjeksiyon yöntemi ile deney numuneleri üretilmiştir. Deney, iki kademeli gerilme değerlerinde E-3 1/s gerinme hızında gerçekleştirildi. Birinci adımda numuneler 8 MPa da 600 sn bekletildikten sonra, ikinci adımda 18 MPa da 600 sn yüklenmiş ve sonra numune üzerindeki yükleme kaldırılmıştır. Bu sayede farklı kolemanit numunelerin uzama-zaman diyagramları elde edilmiştir. Grafik verilerinde numunelerin kısa süreli sürünme özellikleri ve depolanan enerji değerleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak, düşük ve yüksek gerilme seviyelerinde kolemanit dolgulandırma sürünme davranışlarına olumlu etkilediği belirlenmiştir.

Investigation Of The Short-Term Creep Properties Of Colemanite-Filled Materials For Gradual Stress Values

ABSTRACT

Boron and boron products in recent years; the use of, in the construction and cement sector, fiber optics, cosmetics, rubber and plastic industry, photography, explosives (fireworks), oil paints, cleaning detergents, abrasives, composite materials are increasing in many areas. In the plastics industry, one of these areas, boron and its products are used as additives and fillers for various purposes in the production of polymer materials.

The increase in usage rates of boron and its products in polymers requires investigation of the creep properties of these materials. For this purpose, polypropylene pure material and 12,19 %, 22,6 % and 31,76 % colemanite added test materials by weight were produced by plastic injection method. The test was carried out at two-stage stress values at the E-3 1 / s strain rate. In the first step, the samples were loaded for 600 s at 8 MPa, the second step was loaded at 18 MPa for 600 s ,and then the loading on the sample was removed. In this way, elongation-time diagrams of different colemanite added samples were obtained. In the graph data, short-term creep properties and stored energy values of the samples were determined. As a result, colemanite added has a positive effect on creep behavior at low and high stress levels.

GİRİŞ

Bor yapısı gereği geleneksel kullanılan dolgu ve katkı maddelerine göre avantajları mevcuttur. Fakat bor bileşiklerinin polimer malzeme ile uyumlu çalışacak yüzey morfolojisine göre mikronize edilmesi ve polimer ile uyumlu çalışmasını sağlayacak arayüzey mukavemetinin oluşturulması çalışmaları hale devam etmektedir. Boren 209-ç227(2012) çalışmasının sonuçlarında ve yapılan diğer bazı makale ve tez çalışmalarında kolemanit malzemenin polipropilen ile dolgulandırılması sonucunda üretim proseslerinde parametrelerinde iyileşme elde edilmiş ve aynı zamanda diğer geleneksel dolgu malzemelerine göre benzer sonuçlar mekanik performansa ulaşılmıştır [1-12].

Doldulandırılmış polipropilen (PP) kompozitlerin geliştirilmesi, performans, maliyeti ve malzemelerin geliştirilmiş özelliklerinden ötürü büyük bir ticari öneme sahiptir. Mineral dolgu maddeleri termoplastik endüstrisinde, özellikle de talk ve kalsiyum karbonatta partikül takviye maddeleri olarak önemli rol oynarlar [13]. Dolgu maddesinin modifikasyonu reolojik özellik kazandırmanın yanında dispersiyonu ve topaklaşmayı önlemek içinde yaralıdır [14-16]. Dolgulandırılmış polimerlerin mekanik özellikleri yaygın olarak çalışılmasının yanında [17-20], polipropilen ve mikro partikül mineral dolgulu PP kompozit malzemelerin gerilme sünme davranışı veya / ve gerilme sünmesi kopması [21] hala en az anlaşılan mekanizmalarından biridir.

Plastik parçalarının tasarımı, uzun vadeli deformasyon davranışını öngörmek için kısa süreli gerilme-zorlanma verilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Sürünme adı verilen bu davranış, akma verimine karşılık gelen gerilimlerden daha küçük sabit gerilimlerde, malzemede zamana bağlı gelişen deformasyonlar şeklinde tanımlanır [22-24]. Örneğin, kalıplanmış parçanın çalışma ömrü, aşırı sürünme deformasyonunun başlamasıyla azalır ve nihai sürünme kopmasına yol açar. Malzeme tasarımında son kullanım koşullarını, gerilme-sıcaklık-zaman parametreleri ile sürünme uzamasını ilişkilendirmek çalışma ömrü ile ilgili tahminleri kolaylaştıracaktır.

Elastik ve viskoz özellikler arasında bir yerdeki viskoelastik polimerik malzemenin mekanik özellikleri elastik ve viskoz özellikleri gösteren elastik ve viskoz sabitleri ile kontrol edilir. Bu durum, yük altında zamana, yükleme hızına ve sıcaklığa ve plastik kompozitlerin sürtünme sınırlarına bağlı olarak değişmeleri anlamına gelir, dolayısıyla dolgulu polimerlerde, plastiklerin çok katmanlı kalıplamalarda, bağlantılı parçalarda, hafif yapı oluşturmada, boşluklu ürün oluşturma gibi yeni uygulamalarda tasarıma dahil edilmesi gerekmektedir [25].

YÖNTEMLER

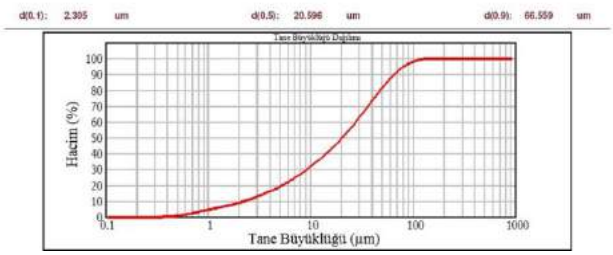
Malzeme tasarımında yeni dolgu malzemelerin teknolojiye dahil olması ile, bu malzemelerin kısa ve uzun süreli davranışlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı, tek eksenli çekme deneyi ile sabit yük altında Polipropilen (PP) malzemesi ile hammade olarak bir çok sektörde yer bulan bor ürünlerinden Kolemanit dolgu malzemesinin kısa süreli sürünme davranışları incelenecektir.

Tablo 1. RAE130E ticari isimli Polipropilen Random Kopolimerin ve dolgu malzemesi öğütülmüş kolemanit bor maddesinin fiziksel özellikleri

RAE130E		Kolemanit	
Yoğunluk	0,905 g/cm^3	Özgül ağırlık	2,50 g/cm3
MFR, (230 C/2,16kg)	0,25 g/10 dk.	Dökme (yığın) yoğunluğu	0,971 g/cm3
Eğme modülü	800 MPa	Molekül ağırlığı	411,08 g/mol
Çekme modülü	900 MPa	Isı kapasitesi	15,4 J/g^o C
Akma Gerilmesi	25 MPa	Isıl iletkenlik	0,526 W/mK
Akma Uzaması	% 13,5	Özgül yüzey alanı	3,30 m2 /g
Charpy Darbe Dayanımı(0°C)	3,5 kJ/m^2	Yüzey gerilimi	64,78 mN/m (Ağ. % 1,0 sulu çözelti)
Charpy Darbe Dayanımı (23°C)	20 kJ/m^2	Erime Noktası	986 ^{o}C

Polimer malzeme olarak Borealis firmasından temin edilen RA130E Polipropilen Random Kopolimer (PPRc) kullanılmıştır. Tablo 1'de PPRc malzemenin ve öğütülmüş kolemanit malzemenin fiziksel özellikleri verilmektedir. Öğütülmüş kolemanit bor maddesi Eti Maden Bigadiç tesislerinden Elek altı 75 µ (ortalama partikül boyutu 20,596µ) olarak alınmıştır. Tablo 2' de kolemanit malzemenin kimyasal özellikleri ve tane büyüklüğü dağılımı görülmektedir.

Tablo 2. Öğütülmüş Kolemanit bor hammaddesinin kimyasal ve tane büyüklüğü özellikleri(Etimaden)

Kimyasal özellikler (-75µm)	Tane Büyüklüğü Dağılımı
$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	
B_2O_3 40 %	
CaO 27 %	
SiO_2 4-6,5 %	
SO_4 0,6 %	
As 35 ppm	
Fe2O3 0,08 %	
MgO 3%	

Harmanlama

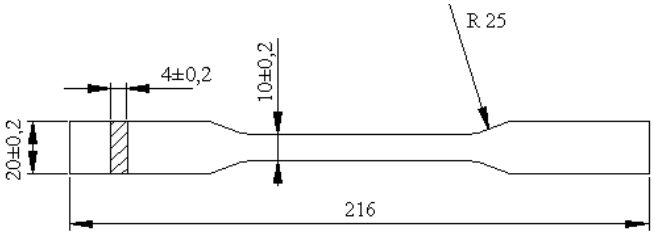
Numunelerin harmanlanmasında çift vidalı ekstrüzyon makinesi kullanılmıştır (Coperion Werner ve Pleiderer ZSK 25 P8.2 E WLE). Her malzeme granül haldeyken 8 saat süre ile 80 ^{o}C sıcaklıkta nem alma işlemine tabi tutulmuştur. RA130E Polipropilen random kopolimerin malzeme ve ağırlıkça %12,19 , %21,6 , %31,76 oranlarındaki kolemanit karışımları üretilmiştir.

Deney Numunesi üretimi

Şekil 1'deki ISO 3167 [26] standarına uygun çok amaçlı deney numunesi Tablo 3' deki üretim koşullarında plastik enjeksiyon ile ISO 294-1 [27] standartına göre üretilmiştir.

Tablo 3. Saf ve kolemanit dolgulu deney numunesi üretiminde kullanılan enjeksiyon ayarları ile soğutma suyu sıcaklıkları

Üretim	**Meme**	**1. Bölge**	**2. Bölge**	**3.Bölge**	**4.Bölge**	
Sıcaklık[ºC]	235	230	225	220	215	
Basınç ve hızlar	Enjeksiyon	Ütüleme Bas. (bar)		Ütüleme Hızı	Enjeksiyon Hızı (m/dak)	
	1350 bar	1	2	4-10 m/dak	1	2
		850	600		25	15
Bekleme	60 s	Soğutma Suyu Sıcaklığı			30 º C	



Şekil 1. Çok amaçlı çekme numunesi

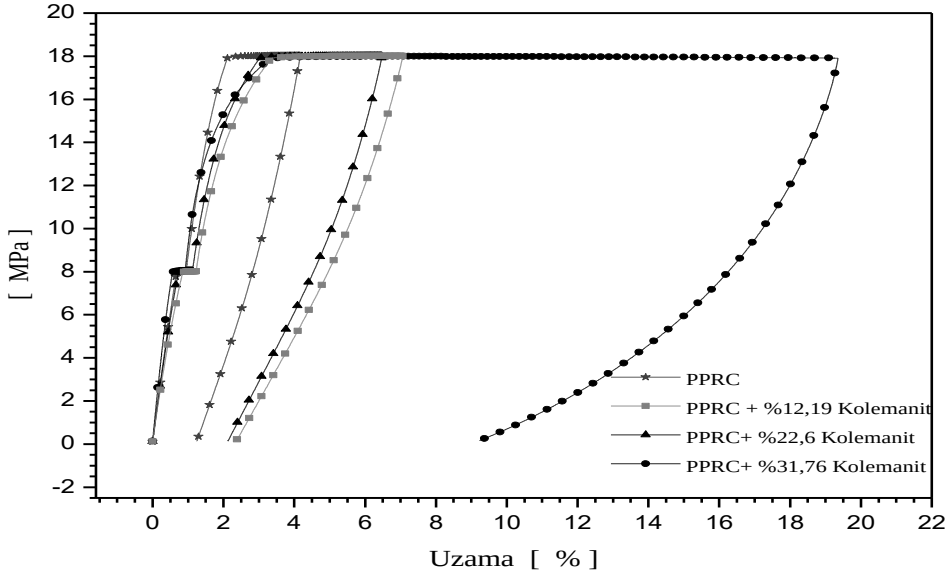
Deney Metodu

- Deneyler Zwick Z250 çekme makinasında ASTM D2990-09 [28] gerçekleştirilmiştir.
- Load-cell kapasitesi 10 kN kullanılmıştır.
- Bütün testler 23 ± 1°C oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deney kademeli yükleme durumunda E-3 1/s gerinme hızında iki adımda gerçekleştirildi. Birinci adımda 8 MPa 600 sn bekletildikten sonra ikinci adımda 18 MPa akma gerilme seviyesinde 600 sn yükleme yapılmıştır.
- Test sonucunda malzemenin uzama-zaman diyagramları her adım için elde edilerek, sürünme özellikleri ve depolanan enerji değerleri tespit edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

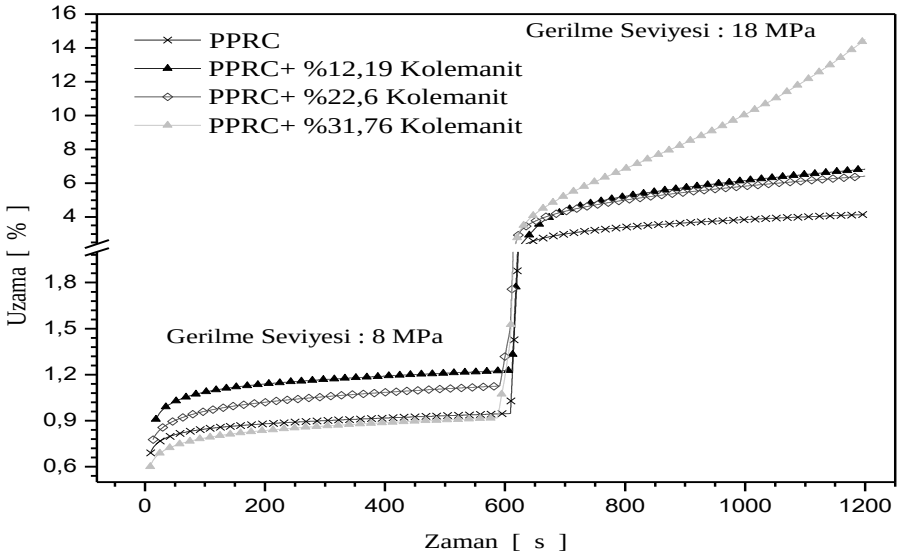
PPRc ve dolgulu PPRc malzemelerinin gerilme-uzama diyagramları (Şekil 2), uzama-zaman diyagramları (Şekil 3, Şekil 4), sürünme miktarı (Şekil 5), maksimum uzama (Şekil 6), ve absorbe edilen enerji miktarı (Şekil 7) faklı gerilme seviyeleri için elde edilmiştir. Birinci gerilme seviyesi 600 s ve 8 MPa uygulandıktan hemen sonra gerilme seviyesi ikinci gerilme seviyesi 18 MPa getirilerek 600 s bekletildikten sonra deney sonlandırılmıştır. Bu deney yapısıyla, artan ve tekrarlı darbelere karşı boru malzemelerinin sürünme davranışı üzerine yaklaşımda bulunulmak istenmiştir.

Şekil 2'de artan dolgu miktarı ile sürünmedeki uzama miktarında artış görülürken, sürünme eğrisinin karakteristik yapısı değişmiştir.

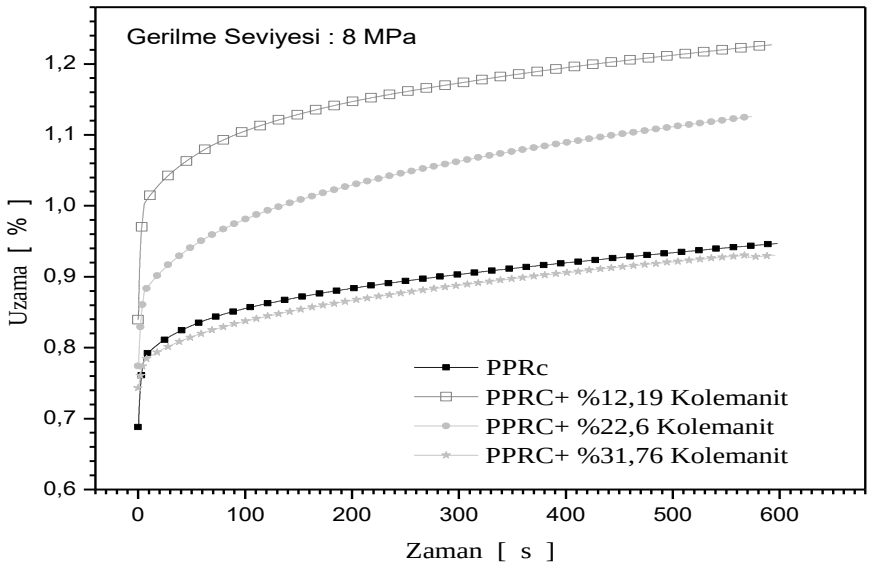


Şekil 2. %0, %12,19, %22,6, %31,76, Kolemanit dolgulu PPRc malzemenin Gerilme-%Uzama eğrileri

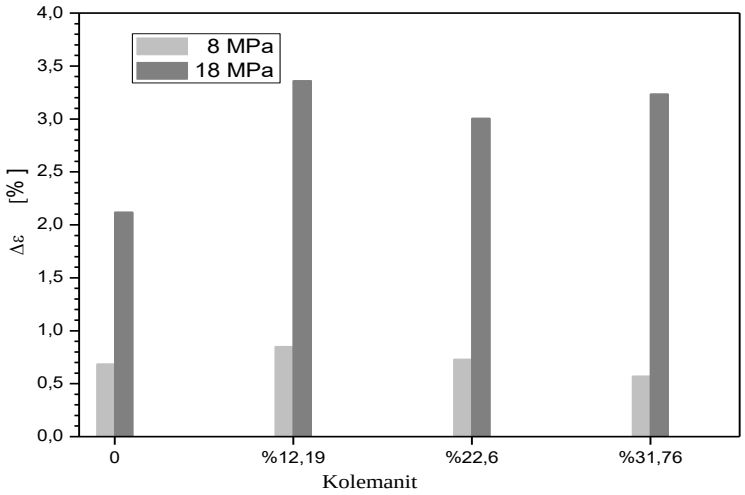
Şekil 3'deki 600 s boyunca uzamadaki değişim incelendiğinde %31,76 dolgulu kolemanit malzeme sünme davranışında anlamlı sonuçlar vermemektedir. Düşük dolgulu miktarlarında ve düşük gerilme seviyesinde malzemenin sürünme miktarındaki artma saf malzemeye göre daha fazladır.



Şekil 3. %0, %12,19, %22,6, %31,76, Kolemanit katkılı PPRc malzemenin 8 ve 18 Mpa gerilme değerlerinde uzama-zaman eğrilerinin karşılaştırılması

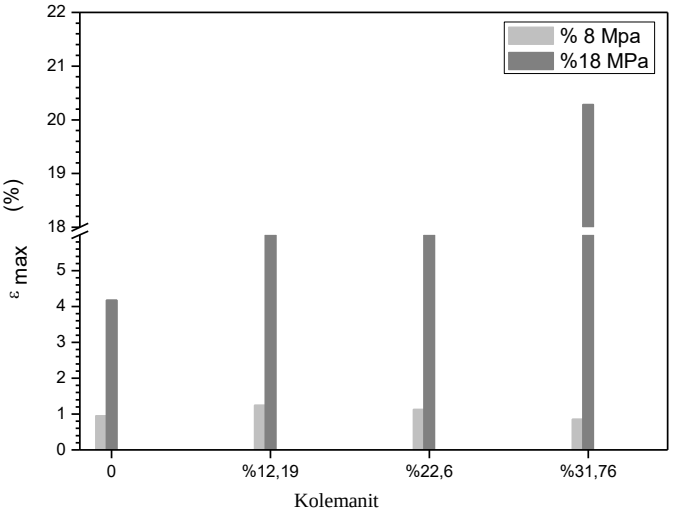


Şekil 4. %0, %12,19, %22,6, %31,76, Kolemanit dolgulu PPRc malzemenin 8 MPa gerilme değerlerinde uzama-zaman eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 5. PPRc/Kolemanit kompozit malzemenin 8 MPa, 18 MPa gerilme seviyeleri için sürünme miktarı (Δε) değerleri.

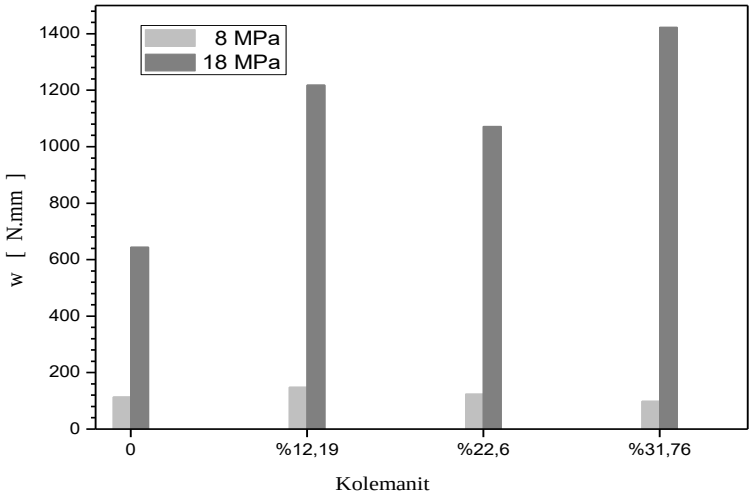
Gerilme seviyesinin artması sürme miktarını artırmaktadır. Düşük gerilme seviyelerinde kolemanit ile dogulandırılmış malzemelerde sürünme miktarında azalma meydana gelmektedir. Akma yakın noktalardaki yüksel gerilme seviyesinin ve bir önceki 8 MPa gerilmenin oluşturduğu etkisiyle sürünme miktarı dolgu miktarının artması ile artmaktadır. Birinci adımın tersine, ikinci adımın sonunda maksimum uzamanın artan dolgu miktarıyla saf malzemeye göre artırdığı gözlenmiştir.



Şekil 6. PPRc/Kolemanit kompozit malzemenin 8 MPa, 18 MPa gerilme seviyeleri için maksimum uzama (ε_{max}) değerleri.

%12,19 ve %22,6 dolgulu kolemanit malzemede $\Delta\varepsilon$, ε_{max} ve w değerlerinde artış görülürken, %31,76 dolgulu kompozit malzemelerde azalma görülmektedir. %12,19 ve %22,66 dolgulu kolemanit malzemenin enerji seviyesi birinci adımda saf malzemeye ve %31,76 dolgulu malzemeye göre artmaktadır. Fakat ikinci adımda dolgu miktarı artıkça, enerji seviyesi akma gerilmesine yakın sevide olması sebebiyle artmaktadır.

Akmanın altındaki en düşük gerilme seviyesinde literatürdeki geleneksel dolgu malzemelerinden farklı olarak kolemanit miktarının artırmak maksimum uzama değerlerinin artmasına sebep olmaktadır.



Şekil 7. PPRc/Kolemanit kompozit malzemenin 8 MPa, 18 MPa gerilme seviyeleri için absorbe edilen enerji (w) değerleri.

SONUÇ

Düşük gerilme seviyesinde kolemanit dolgulandırma sürünme davranışlarına olumlu etki yapmıştır. Dolgulandırma ile sertliği artan malzeme küçük sürünme gerilmesi seviyesinde absorbe edilen enerji miktarının düşmesine sebep olmuştur. Gerilme seviyesinin artması ile malzemenin sertliğine göstereceği direnci karşılama kabiliyetinin artmasından dolayı, absorbe edilen enerji seviyesi artan dolgulandırma miktarıyla artırmıştır.

Plastik ürünler kullanım yerinde, malzemenin akma mukavemetinin altındaki gerilme seviyesinde monte edilirler. Gerilme altında sürünme davranışının geliştirilmesi malzemenin hasarlanmadan daha fazla sürünmesini sağlanacaktır.

Akma gerilmesinin çok altındaki gerilme seviyesinde sürünme uzamasını ve maksimum uzama değerlerinde düşük dolgu oranlarda artış meydana gelmektedir.

Dolgu miktarındaki artma sürünme eğrilerinin enerji absorbe etme seviyesini artırmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, tamamlanan "Mikro Taneli Ham Kolemanit İle Polipropilen Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi ve Yurtiçi Tüketim Miktarının Arttırılması" başlıklı 2009-ç0227 numaralı Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) projesi kapsamında üretilen, ancak proje sonuçlanınca (tamamlanınca) arta kalan numunelerin değerlendirilmesi amacıyla yapıldı ve hazırlandı.

EMAŞ/Bursa ve AKSU Tost/İstanbul firmalarına çalışmaya olan katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Boren 209-ç 227, Mikro Taneli Ham Kolemanit İle Polipropilen Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi Ve Yurtiçi Tüketim Miktarının Arttırılması, 2012.

[2]Turan,U., Kolemanit katkılı Polipropilen Malzemelerin Kırılma Davranışı,Kocaeli Üniversitesi fen Bilimleri Yüksek lisans Tezi, 2012.

[3]Cengiz, E., Kolemanit Bor Maddesinin Polipropilen Malzemesinin Termal Özelliklerine Etkisi, Kocaeli Üniversitesi fen Bilimleri Yüksek lisans Tezi, 2012

[4]**Erol Feyzullahoğlu, Tülin Sahin** "The Tribologic and Thermomechanic Properties of Polypropylene Filled With $CaCO_3$ and Anhydrous Borax", Journal of Reinforced Plastics and Composites,29 2498-2512, 2010.

[5]Tülin Şahin. "Mechanical and Thermal Properties of Colemanite Filled Polypropylene" KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, ISSN 0948-3276,vol. 64, no9, pp. 16-21, 2011.

[6] Tülin Şahin, Bülent Aydemir, Şenol Şahin. "Kolemanit Dolgulu Polipropilen Malzemelerin Sürünme Özellikleri", VII. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 09-12 Eylül, Eskişehir, Türkiye, S.252,2018.

[7] Bülent Aydemir,Tülin Şahin, Şenol Şahin. "Effet of Particle Size of Calcium Carbonate on the Short-Term Tensile Creep Properties of Polypropylene Block Copolymer", 2nd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'17), October 11-13, 2017, Nevşehir,Turkey. [8]Şenol Şahin, Bülent Aydemir, Tülin Şahin . "The Investigation Of Short-Term Creep Behavior Of Microparticulate Filled Polypropylene Materials". 7th International Advances in Applied Physics And Materials Science Congress&Exhibition, (APMAS 2017), 22-26 April , Lykia, Ölüdeniz - Muğla, Turkey 2017.

[9] Şenol Şahin, Tülin Şahin,."Effect Of Surface Treated Ground Colemanite Filler Content On The Tensile Properties Of Polyamide 6.6", 5th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition, (APMAS2015), 16-19 April, Fethiye- Mugla, Turkey, 2015.

[10] Semih Mızrak, Şenol Şahin, Tülin Şahin. "Tensile Properties Of Ground Colemanite Filled Polyamide 6.6 Composite", Proceedings of the Polymer Processing Society 29th Annual Meeting ~ PPS-29,29th International Conference of the Polymer Processing Society, 15-19 July, Nuremberg, Germany, 2013.

[11]Tülin Şahin, Şenol Şahin, Ece Cengiz Yücel, "The Effect of Colemanite Filler on theThermodynamic Properties of Polypropylene" 14. International Conference on Advances in Materials & Processing Technologies (AMPT2011), 13-16 July, p240 (2009-BOREN), 2011.

[12] Neşe Bahçeci, Şenol Şahin, and Tülin Şahin. “Tensile Properties of Polypropylene/Colemanite Composites” 14. International Conference on Advances in Materials & Processing Technologies (AMPT2011), 13-16 July, p233, (2009-Ç0227 BOREN), 2011.
[13] Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. An Introduction to Rheology; Elsevier Science: Amsterdam, 1989.
[14] Zuiderduin, W. C. J.; Westzaan, C.; Huetink, J.; Gaymans, R. J. Polymer, 44, 261, 2003.
[15] Campbell, Les E. Characterization of long-term creep-fatigue behavior for glass fiber-reinforced polypropylene. Pp 532 , Edited by Harutun G. Karian, Marcel Dekker, USA
[16] Jansen, J.Plastics Engineering,Jully August, 2015.
[17] Harutun G. Karian, Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composite, second edition, Marcel Dekker USA,pp 469, 2003.
[18] H.P. Schlumpf, Plastics Additives Handbook, Stabilizers, Processing Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Termoplastics. Edited by R.Gachter and R.Müller pp534, Hanser publishers, 3rd edition, ISBN:3446156801,1990.
[19] Meng Deng, Jack Zhou, J Mater Sci: Mater Med, 17: 365–369., 2006.
[20]Akhtar S. Khan, Oscar Lopez-Pamies, International Journal of Plasticity 18, 1359–1372, 2002.
[21] Pukanszky, B. Particulate filled polypropylene: structure and properties.. Polyprpylene Structure, blends and composites, Chapman&hall, ISBN: 0412614308, vol 3, Part 1 edited by J. Karger-Kocsis,1995.
[22] Aydemır B., Elastomere und Kunststoffe (Elastomers And Plastıcs), Sep 2012,pp35-38.
[23] Dusunceli, N., Colak, O.U.; Mech Time–Depend Mater, 2007; 10; 4; 331-345
[24] Dusunceli, N., Colak, O.U.; Inter. J Plasticity; 2008; 24; 1224-1242
[25] Ihueze C. C., Mgbemena C. O., Sylveste U., The Influence of Creep on the Mechanical Properties of Calcium Carbonate Nanofiller Reinforced Polypropylene, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 10, No.2, pp.143-159, jmmce.org Printed in the USA, 2011.
[26] ISO 3167. Plastics-Multipurpose Test Specimens, 2014.
[27] ISO 294-1. Plastics-Injection Moulding Of Test Spercimens Of Thermoplastics Materials (Part1),1996.
[28] ASTM D2990-09. Standard Test Methods for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics.

Bor Katkılı Bims Tuğla Üretimi

Atila Gürhan ÇELİK[1*], Sedat SÜRDEM[2], Ragıp KIZILTAŞ[2], Hüseyin DOYURAN[2], Yasin ERDOĞAN[3], Abdülkerim YÖRÜKOĞLU[2]

[1]Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye,

[2]Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Dumlupınar Bulvarı,No:166 Kat:10 06520-Ankara,Türkiye,

[3]İskenderun Teknik Üniversitesi, Merkez Kampüs, 31200, İskenderun, Türkiye

[*]**Corresponding Author:** atila.celik@giresun.edu.tr

ÖZET

Türkiye'de kolemanit ve boraks mineralleri sırasıyla Emet ve Kırka'da bulunan bor işleme tesislerinde üretilmektedir. Ayrıca, Türkiyenin çeşitli bölgelerinde çok sayıda pomza yatağı bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında, stratejik öneme sahip bor minerallerinin yanı sıra atıklarını kullanarak bina ve inşaat sektörü için yanmaz, hafif ve yüksek dayanımlı tuğla üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, pomza agregası ile birlikte bor minerali (%6-12) kullanılmıştır. Reçete olarak, ana hammadde pomza (0-8 mm) ve diğer bor mineralleri kuru karışım hazırlamak için değişik oranlarda kil ve CMC (karboksimetilselüloz) katkısı ile harmanlanmıştır. Karışım farklı basınçlarda (10-20 bar) kalıplara sıkıştırılmış ve doğal kurumaya bırakılmıştır. Kurutulmuş numuneler değişik sürelerde (1-2saat) 800ºC sıcaklıkta pişirilmiştir. Pişirilen ürünler üzerinde TSE standartlarına göre mekanik, fiziksel ve kimyasal deneyler yapılmıştır. Fizikomekanik özellikler bakımından en iyi numunede, termal iletkenlik (0.1939W/mK) ve basınç dayanımı (3.63MPa) ölçülmüştür. Tuğlalar üzerinde yapılan fiziksel analizlerde; yoğunluk (0.62 g/cm^3), su emme (%32) ve gözeneklilik (%37.1) belirlenmiştir. Sonuçlar sektörde üretilen benzer tuğlalar ile karşılaştırılmıştır. Tuğlaların endüstriyel olarak (5x10x20cm) boyutlarda üretilebileceği belirlenmiştir.

Keywords: Pomza, Bor, Tinkal, Kolemanit, Bor atığı, Hafif tuğla.

ABSTRACT

Colemanite and borax mineral in Turkey is produced in processing plants located in Emet and Kırka respectively. In addition, Turkey has numerous deposits of pumice in various regions. Within the scope of this study, the production of fireproof, lightweight, high strength and earthquake resistant bricks for the building and construction sector has been realized by using boron minerals which are of strategic importance as well as their wastes. In the study, boron mineral (6-12%) was used together with pumice aggregate. As recipe, the main raw material is blended with clay and CMC (carboxymethylcellulose) admixture in different proportions to prepare a dry mixture of pumice (0-8 mm) and other boron minerals. The dried samples were cooked at different temperatures (1-2 hours) at temperatures between 700-850 ºC. Brick firing operations were carried out in a 9m long tunnel furnace. Mechanical, physical and chemical tests are carried out according to TSE standards. Thermal conductivity (0.1939 W/mK) and compressive strength (3.63 MPa) were measured in the best sample in terms of physico-mechanical properties. Physical analysis on bricks; density (0.62 g/cm^3), water absorption (32%) and porosity (37.1%) were determined. The results were compared with similar bricks produced in the sector. It has been determined that bricks can be produced industrially (5x10x20 cm) and (19x39x10 cm).

Keywords: Pumice, Boron, Tinkal, Colemanite, Boron waste, Light brick.

GİRİŞ

İnşaat sektöründe ana hammadde olarak değerlendirilmeye başlanmış olan hafif kayaçların kendilerine has bazı özellikleri dikkate alınarak inşaat sektöründe konfor amaçlı ana malzeme olarak sıkça kullanılmaya başlamıştır. Bu tür kayaçlar genellikle doğal gözenekli ve hafif kayaç oluşumları olduğu bilinmektedir [1-2]. Ayrıca Türkiye'nin çeşitli yörelerinde zengin pomza yatakları bulunmaktadır. Türkiye'de bulunan bor tesislerinde Emet'te Ca boratlardan Kolemanit ve Üleksit, Kırka'da ise Na boratlarda Boraks(Tinkal) minerali üretilmektedir. Beton, hafif beton ve tuğla gibi yapı malzemelerinin üretiminde bor mineralleri kullanılarak çalışmalar yapılmış olup çoğunlukla olumlu sonuçlara ulaşılmıştır. Yapılan çalışmaların ortak özelliği bor katkılı numunelerin kontrol numunelerine göre mukavemetinin %5-10 arttığı ve birim hacim ağırlığının %10-20 azaldığı ifade edilmiştir. Ayrıca, bor atıklarının % 5-30 arasında kil tuğlaya katılması ile numuneler üretilmiştir. Çalışmaların sonucunda %5-10 bor atığı katkısının mukavemet bakımından olumlu sonuçlar verdiği belirtilmiştir [3,4-5]. Ancak, hafif yapı malzemesi üretiminde pomza ile birlikte bağlayıcı olarak çimento yerine bor atığı ve bor türevlerinin kullanıldığı bir araştırma ilk kez gerçekleştirilmiştir.

Aşağıda kaynak araştırması yapılan çalışmalarda, yapı malzemesi üretim yöntemleri, karışım oranları ve üretimde kullanılan hammadde ve bağlayıcı özellikleri hakkındaki bulgulara yer verilmiştir; Pomza, perlit, kil ve %10 bor atığı kullanarak üretilen panellerin yüksek ısı yalıtımları ile hafif yapı malzemeleri olmaları yanında kuruma sırasında rötre ve yoğunluk artışı olmaması, yangına ve dona dayanımının yüksek oluşu, kolay üretilmesi gibi olumlu özelliklerinin olduğu belirtilmiştir [6]. Bor minerallerinin doğal bağlayıcı olarak kullanılabilir olduğuna dair literatürde çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bu amaçla yapılan araştırmalarda, Espey kolemanitini minerolojik, petrografik ve termal yollarla tanımlamak ve sıcaklık değişimi ile fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimi (600°C'ye kadar) araştırılmıştır. Gözenekli olmayan kristal yapıya sahip olan Kolemanitin % 35.8 B_2O_3 ve % 30.5 SiO_2'den oluştuğu bulunmuştur. Kolemanitin termal ayrışması; sıcaklık aralığı 300-600°C olup kalsinasyonun kolemanitin fiziksel özelliklerini etkilediği görülmüştür. En yüksek yüzey alanı, 131.9 m^2 / g ve 500 °C'de elde edilmiştir [7-8]. Bir başka araştırmada, inşaat alanında kullanılan yüksek mukavemete sahip, ısı ve ses yalıtımı ve nötron tutma özellikleri iyi hafif tuğla üretimi amaçlanmıştır. Hafif tuğlaların genleşmiş perlit, CMC, kömür tozu, kolemanit ve su karışımından üretilebilir olduğu tespit edilmiştir. Tuğlalar, farklı sıcaklıklarda (200-400°C) farklı miktarda kolemanit (ağırlıkça% 0-20) kullanılarak hazırlanmıştır. %10 kolemanit eklenen ve 400 °C ısıl işlemden sonra üretilen tuğlanın optimum mukavemeti (3.5 Mpa) elde edilmiştir [9]. Yapılan bir araştırmada, perlit agregasına Na-Borat ve K-Borat katkısı ile (5x10x10 cm) ebatlarında üretilen tuğlaların birim hacim ağırlık ve mukavemet değerleri belirlenmiş ve optimize edilmiştir. Çalışmaların sonunda üretilen tuğlaların içinde en düşük birim hacim ağırlık (522 kg/m^3) ve en iyi basma dayanım değeri (23 kgf/cm^2) olarak belirlenmiştir [10].

Bu çalışma kapsamında, bims tuğla üretiminde bağlayıcı olarak kullanılan çimentonun ürünü ağırlaştırdığı, fiziksel ve kimyasal özelliklerini (ses, ısı iletimi vb.) kötüleştirdiği belirlenmiştir. Bu amaçla, çimento yerine bağlayıcı olarak bor minerali (kolemanit, tinkal ve bor atığı) ile birlikte ana hammadde pomza kullanarak tuğla üretimi gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bor atık ve mineralleri pomza agregası bünyesine %6-12 arası oranlarda katılarak kullanılmıştır. Laboratuvar çalışmaları sonunda elde edilen farklı reçete (pomza, tinkal, kolemanit, bor atığı, kil, CMC) kullanmak suretiyle üretimler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar optimize edilerek nihai tuğlaya ulaşılmıştır. Ayrıca, elde edilen ürünlerin XRD, SEM, EDX, TGA-DTA analizleri yapılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

MALZEME ve YÖNTEM

Malzeme

Tuğla üretiminde ana hammadde olarak pomza cevheri kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan pomza, Nevşehir ili Blokbims fabrikasından temin edilmiştir. Çalışmalarda tane iriliği 0-8 mm arasında olan pomza agregası kullanılmıştır. Pomza cevherinin mineralojik-petrografik ve kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo1. Nevşehir pomzasının kimyasal, minerolojik ve petrografik analizi

Mineralojik- Petrografik Analiz									
Vesiküler, tübüler, yer yer de lifsi doku gösteren volkanik cam parçalarından oluşmuştur.									
Kimyasal Analiz(%)									
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	A.Za.
3,2	0,1	12,5	71,5	4,3	0,8	0,1	0,1	1,2	4,25

Çalışma kapsamında doğal bağlayıcı olarak Kırka-bor atığının yanında atık olmayan cevherde (Espey-Kolemanit, Kırka-Tinkal) kullanılmıştır. Bor minerali olarak tane iriliği 75 mikrometreye kadar öğütülmüş kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) ve tinkal-bor atığı ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) Kırka Bor İşletme Müdürlüğünden temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan kolemanit, tinkal, bor atığı, kil ve CMC kimyasal analizleri Tablo 2 ve 3' de verilmiştir.

Ayrıca, çalışmalarda ön bağlayıcı ve yoğunluk arttırıcı olarak ucuz ve doğal olması nedeniyle kil(simektit) minerali tercih edilmiş olup, tuğlaların mukavemetini arttırmak amacıyla tercih edilmiş ve Ankara (İmrahor)'dan temin edilen kil minerali kullanılmıştır. Ayrıca çalışmalarda ön bağlayıcı olarak kullanılan malzemelerden birisi de karboksimetilselüloz (CMC) dir. Hafif yapı malzemesi üretiminde CMC üretilen malzemenin pres sonrası ayakta durabilmesi amacıyla kullanılmıştır.

Tablo 2. Bağlayıcı malzemelerin kimyasal analizi.

Kimyasal İçerik											
%	B_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	SrO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	SO_3	A.Za.
Bor Atığı	22,9	11,8	9,06	12,63	0,59	0,47	0,10	4,48	0,20	0,11	40,59
Kolemanit	40,0	27,0	4,0	3,0	1,5	0,4	0,08	0,35	0,35	0,6	22,13
Tinkal	36,5	8,0	2,0	1,7	0,5	0,2	0,05	16,2	0,15	0,1	46,77
Kil	-	2,0	60,6	3,8	2,4	16,1	6,8	2,1	2,4	0,5	9,6

Tablo 3. Karboksimetilselüloz (CMC) analizi.

Kimyasal İçerik(Toz Malzeme)		
Analizler	Min. Değer	Max. Değer
Nem, (%)	6	10
Aktif Madde Oranı, (%)	60	65
NaCl+Sodyum Silikat,%)	35	40
Viskozite, %2, 25 ^{0}C	100 cP	200 cP
pH, %1'lik	7,5	10,5

Yöntem

Araştırma kapsamında MTA teknoloji laboratuvarında bulunan pres makinesi kullanılmıştır. Pilot ölçekli üretim öncesi laboratuvar ön çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda tuğla imalatında ana hammadde olarak kullanılan pomza 8 mm elek altı kullanılmıştır. Ön çalışmalarda belirlenen reçetede bağlayıcı olarak ise tinkal (%35 B_2O_3) ve bor atığı (%23 B_2O_3) uygun bulunmuştur. Çalışmalarda yüzde B_2O_3 oranı 2-3 civarında olacak şekilde tinkalden %8, bor atığından %12 olacak şekilde alınarak kuru karışım hazırlanmıştır. Kuru karışıma su (%20) ve CMC (%0,5) katılarak karışım elde edilmiştir. Her bir karışım kütlesi 870 g olarak hazırlanmıştır. Tuğlalar belirlenen 20 bar basınçta 5x10x20cm metal kalıp kullanılarak şekillendirilmiştir(Şekil 1). Pomza numunesi -8+4, -4+2, -2+1, -1+0,5, -0,5+0 mm olarak belirli fraksiyonlara ayrılarak EN 933-1 standartına uygun olarak hazırlanmıştır. Son olarak bor atığının B_2O_3 oranı sürekli değişken olduğundan bor oranı %20-30 arasında olacak şekilde, %10 oranında bor atığı katılarak 10 farklı reçetede numune üretilmiştir.



Şekil 1. Pres makinesi ve tuğla üretimi.

İmal edilen tuğlalar 24 saat doğal kurumaya bırakılmıştır. Tuğla örnekleri fırında kademeli olarak 1.5 saat pişirilerek 750-800ºC sıcaklığa getirilmiş ve bu sıcaklıkta 20 dakika pişirilerek proses tamamlanmıştır. 800ºC sıcaklıkta pişirilen numunelerin mühendislik özellikleri bakımından daha iyi değerler verdiği belirlenmştir. Bu sonuçlar çerçevesinde bağlayıcı olarak bor atığı katılan ve 800 ºC'de pişirilen numunelerin daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, pilot üretim çalışmalarında tuğla mühendislik özellikleri bakımında Tablo 4'de verilen reçetelerin kullanılması uygun bulunmuştur.

Tablo 4. Tuğla karışım oranları (tinkal ve bor atık katkılı).

Tuğla	Pomza(%)	Tinkal(%)	Su(%)	CMC(%)
Tinkal Katkılı	90-92-94	6-8-10	20	0,5-0,7
Bor Atık Katkılı	88-90-92	8-10-12	20	0,7-1,0

Tuğla hammaddesini homojen olarak karıştırmak için ayarlanabilir sabit hızla dönebilen Mortar ISSI-14 tipi mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma hızı olarak 140 dev/dk seçilmiştir. Yapılan deneylerde farklı karışım reçetelerine bağlı olarak üretilen tuğla örneklerinin pişme sıcaklığı ve süresini belirlemek amacıyla 1000 ºC sıcaklığa çıkabilen dijital göstergeli proterm marka kamaralı fırın kullanılmıştır. Mukavemet testleri için, 1500 kN yük kapasiteli, 1 kg hassasiyette, dijital göstergeli mukavemet test cihazı kullanılmıştır. Tuğla ısı iletim katsayısı İYTE (İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü)'de KEMQTM 500 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler TS EN 771-1[11], TS EN 1097-3 [12], TS EN 1744-1[13] ve TS 1114 EN 13055-1[14] standartlarına uygun olarak yapılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Tuğlaların Fizikomekanik Özellikleri

Çalışmalar kapsamında; tinkal ve bor atığı ile üretilen tuğlalarda fizikomekanik (basınç dayanımı, birimi hacim ağırlık, ısı iletkenlik katsayısı, porozite, su emme vb.) analizler yapmak suretiyle üretilen tuğlaların üzerinde teknik analizler yapılmıştır (Tablo 5). Ayrıca, analizler ile doğal bağlayıcı olarak bor katkısının etkisi araştırılmıştır. Her bir deneyde 10 adet numune kullanılmış ve ortalaması alınarak kaydedilmiştir. Deneyler TS 1477 EN ISO 266[15] ve TS 825[16] standartlarına uygun olarak yapılmıştır.

Tablo 5. Tuğla mekanik ve fiziksel özellikleri (farklı reçeteler).

Tuğla	Numune	Basınç Dayanımı (MPa)	BHA (kg/m^3)	Isı İletkenlik Katsayısı (W/mK)	Su Emme (%)	Porozite (%)
Tinkal Katkılı	T1	2,86±0,01	690±0,05	0,2188±0,09	39,8±0,23	41,7±0,31
	T2	2,95±0,05	660±0,04	0,1835±0,11	34,1±0,33	37,9±0,15
	T3	2,85±0,07	630±0,02	0,1793±0,15	33,2±0,25	37,8±0,27
Bor Atık Katkılı	A1	3,00±0,04	655±0,01	0,1402±0,15	31,2±0,33	35,6±0,20
	A2	3,33±0,01	700±0,03	0,1504±0,10	32,4±0,22	37,3±0,22
	A3	3,63±0,03	730±0,01	0,1739±0,11	33,4±0,36	39,1±0,18
Kontrol (Çimentolu)	B	3,88±0,07	1000±0,02	0,2372±0,22	28,6±0,44	32,1±0,34

Deney sonuçlarına göre bor atık katkılı karışımlardan üretilen tuğlaların basınç mukavemeti değerleri en iyi sonuçları vermiştir (3,00-3,63Mpa). Bununla birlikte ısı iletim katsayısı, su emme ve porozite değerlerine göre en iyi sonuçlar yine bor atık katkılı reçeteli tuğlalardan elde edilmiştir. Ancak, birim hacim ağırlık bakımından bu tuğlalar diğer tuğlalara göre daha ağır olduğu tespit edilmiştir. Isıl iletkenlik analizlerinde, her bir numune için 6 ölçüm yapılarak ortalaması alınmıştır. Analiz sonuçlarına göre tuğla pres basıncı arttıkça ısıl iletkenlik değerinin kötüleştiği görülmüştür. Bu durum pres basıncının artması ile pomzanın gözenekli yapısının bozulduğu şeklinde değerlendirilebilir[17]. Bu nedenle pomza, orta düzeyde stres altında kuvvetle ezilebilir bir malzemedir[18]. Bu yüzden bor minerali, tuğla mukavemetini arttırmak için katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Isı iletkenlik katsayısı

bakımından en düşük değer bor atık katkılı numunede (0,1504 W/mK) elde edilmiştir. Diğer reçetelere kıyasla bor atık katkılı tuğla daha iyi dayanım özellikleri vermiştir. Her iki tuğla reçetesi kontrol(çimentolu) tuğlaya kıyasla mukavemet değerleri bakımından çok az düşük olmasının yanında daha iyi fiziksel özellikler göstermiştir.

Tuğla Kimyasal Analizleri

Tinkal ve bor atığı ile üretilen tuğlalar üzerinde kimyasal analizler, XRD, XRF, SEM, DTA, TG gibi teknolojik deneyler gerçekleştirilmiştir. Tuğla bileşim oranları XRF analizi yöntemiyle gerçekleştirilmiş olup değerler Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Tuğla kimyasal analizi

Tuğla	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	B_2O_3 (%)	CaO+MgO (%)	Fe_2O_3 (%)	K_2O (%)	MnO (%)	Na_2O (%)	A.Za (%)
Bor atık katkılı	69,6	12,8	2,80	2,7	1,5	4,3	< 0,1	4,8	0,75
Tinkal katkılı	66,7	12,5	3,20	3,2	1,6	4,3	< 0,1	5,1	2,10

Kimyasal analiz sonucunda, tuğla yapımında taneler arası bağ oluşturarak mukavemet artışı sağlayan Al_2O_3 (>10) varlığı görülmektedir. Ayrıca yapılan analizlerde tüm malzemelerde SiO_2 içeriğinin %60-72 arasında olduğu belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan tinkal mineralleri % 3,2 B_2O_3 ve bor atığı % 2,8 B_2O_3 içerdiği tespit edilmiştir.

XRD (Kalitatif Mineralojik) Analizi

Tuğlalarda pişme ile oluşan mineral yapıları görmek amacıyla örnekler üzerinde MTA teknoloji laboratuvarlarında Cu X-ışın tüplü Rigaku Geigerflex XRD cihazı kullanılarak mineralojik analizler yapılmıştır. Tuğlaların kalitatif mineralojik analiz sonuçları Tablo 7'de verilmiştir.

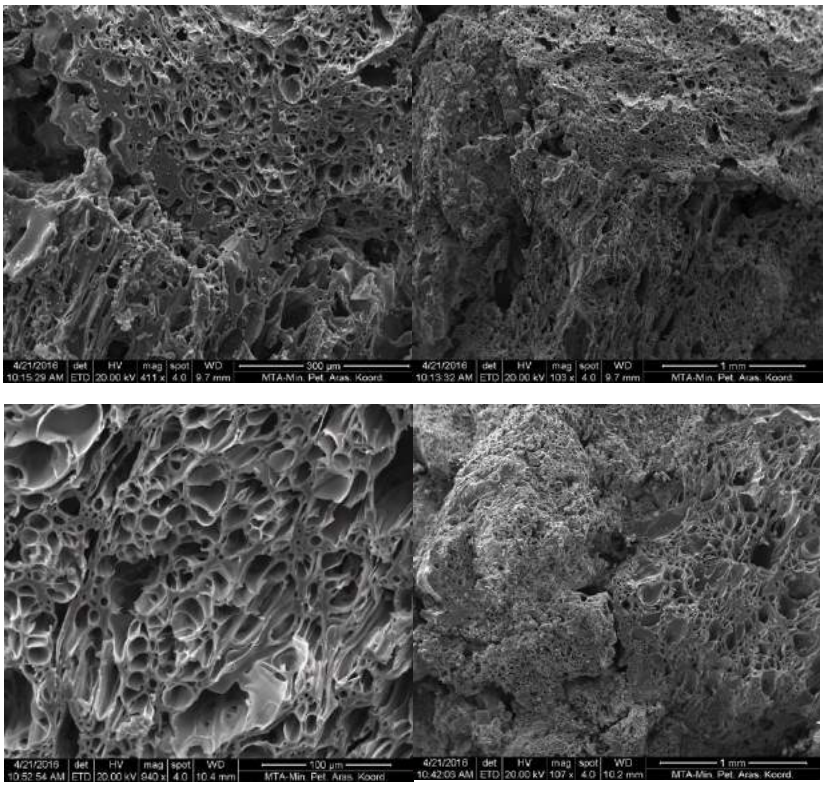
Tablo 7. Tuğla kalitatif mineralojik analiz sonuçları.

Tuğla	Kalitatif Mineralojik Analiz
Bor atık katkılı	Amorf malzeme, Kristobalit, Feldspat grubu mineraller
Tinkal katkılı	Amorf malzeme, Kristobalit, Kuvars, Feldspat grubu mineraller, Kil grubu mineraller

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda her 2 farklı katkılı tuğlada da amorf bir yapı bulunmuştur. Bor atık katkılı tuğlada az miktarlarda kristobalit ve feldspat grubu mineraller belirlenmiştir. Tinkal katkılı tuğlada kristobalit ve feldspat grubu minerallerin yanında, kuvars ve kil grubu mineraller görülmüştür. Bulunan kil grubu simektit kil grubu mineralidir.

SEM(Taramalı Elektron Mikroskop) Analizi

Tuğla üzerinde SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) analizleri yapılmıştır. SEM analizleri, numuneler gümüşle kaplandıktan sonra FEI Quanta 400 MK2 model taramalı elektron mikroskop altında toplam 11 adet ikincil elektron dedektör SE (görüntü analiz sistemi) ile incelenerek görüntüsü alınmıştır(Şekil 2).

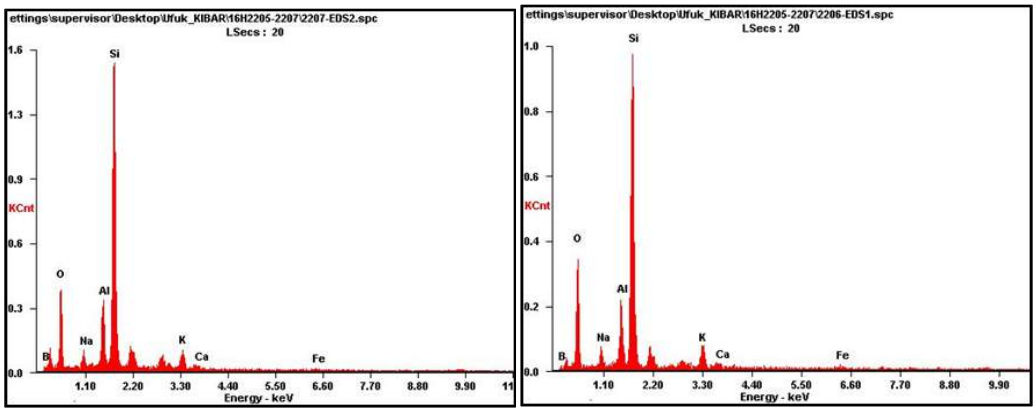


Şekil 2. Tuğla SEM görüntüsü;(a)Bor atık katkılı, (b) Tinkal katkılı

Analizlerde, yüksek sıcaklıkta yüksek basınç dayanımının nedenini açıklamak için, 800ºC sıcaklıkta elde edilen %10 bor atığı ve %6 tinkal ilave edilmiş tuğlaların SEM görüntülerine göre; bor atığı katkılı üretilen tuğlalar, tinkal tuğlalara göre daha homojen ve kompakt bir yapı göstermektedir. Tinkal katkılı tuğlalar ise daha gözenekli ve boşluklu bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

EDS (Elementel) Analizi

Deneylerde tuğlaların EDS (Enerji Dispersif Spektrometre) ile nokta (elementel) analizler yapılmış ve elementlerin dağılımı oransal olarak belirlenmiştir. EDS nokta analizleri EDAX Genesis XM 4i model dedektör kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3). Deney sonuçları ise Tablo 11'de verilmiştir.

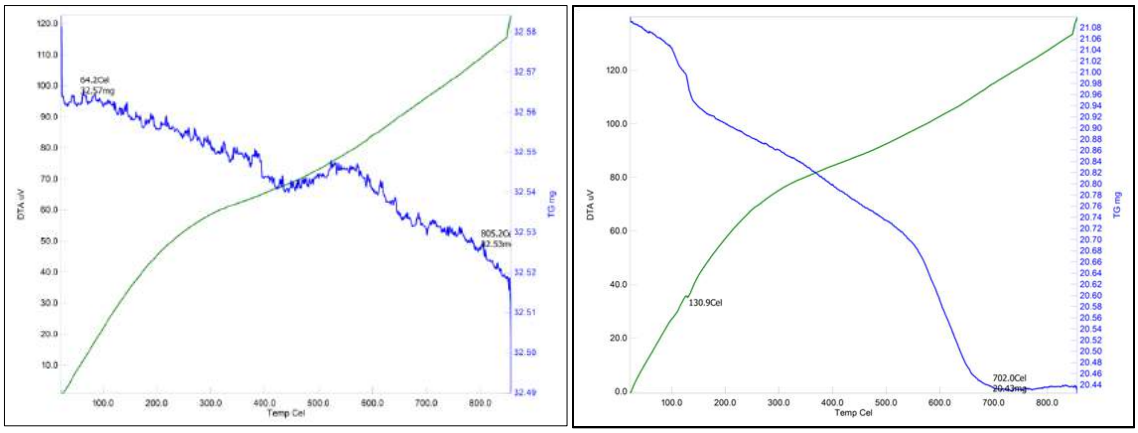


Şekil 3. Tuğla EDS Analizi;(a) Bor atık katkılı, (b) Tinkal katkılı

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Si pikleri oldukça yüksek görülmektedir. Ayrıca bor oranı en fazla tinkal katkılı tuğlada (%42,57) belirlenmiştir. her iki tuğlada da majör element olarak Al, O ve K görülmüştür.

TG-DTA (Termogravimetrik-Diferansiyel Termal) Analizi

Analizler S11 EXSTAR 6000 (TG/DTA 6300) cihazı ile yapılmıştır. Deneyler için hazırlanmış olan örneklerin (Bor atık ve tinkal katkılı tuğla) sıcaklık artışı ile birlikte kaybettiği ağırlık miktarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen analizleri 10ºC/min ısıtma hızı ile 900ºC maksimum sıcaklığa çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Numune kabının yapıldığı malzeme platin krozedir; silindirik bir şekle sahip olan numune kabının çapı 6 mm, yüksekliği ise 10 mm'dir. Analiz için kullanılabilecek madde miktarı en fazla, numune kabı ile birlikte, 10g olabilmekte ve duyarlık 0,001 mg' dır. TG cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışabilecek şekilde tasarlanmıştır. Termal bozunmanın gerçekleştirildiği atmosferde silisin bulunması pik sıcaklıklarını ve DTG eğrilerinin şeklini önemli ölçüde etkilediği için deneyler hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Tuğla DTA grafikleri Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Tuğla TG/DTA grafiği; (a)Bor atık katkılı, (c)Tinkal katkılı

Şekil 4'te görüldüğü üzere Bor Atık katkılı numunelerde 60-100°C' de tuğla üzerinde barındırdığı bünye nemini kaybetmiştir. 150°C sıcaklıkta yük kaybı başlamıştır, ancak bu yük kaybı sadece 0,04 mg' dır. Ayrıca, bor atık katkılı tuğlada faz değişimi 300-400 °C sıcaklıkta başladığı ve 800-900°C sıcaklık civarında pişirilebileceği tespit edilmiştir. Tinkal katkılı tuğla ise 100-150 °C arasında barındırdığı bünye nemini kaybetmiştir. Bor atık katkılı tuğlada da

olduğu gibi 150 °C'lerde başlayan yük kaybı sadece 0,64 mg'dır. Tinkal katkılı tuğlada yapısal bozulmanın 200-300 °C sıcaklıkta başladığı belirlemiştir.

Yapı Malzemelerinin Karşılaştırmalı Analizi

Tuğla üretim çalışması sonunda Nevşehir bölgesi pomza cevheri kullanılarak elde edilen tuğlaların mühendislik özelliklerini ve kalitesini belirlemek amacıyla sektörde kullanılan düğer ürünlerle karşılaştırması yapılmıştır. Karşılaştırma analizinde, inşaat sektöründe örgü elemanı olarak sıklıkla kullanılan klasik tuğla (19x19x13,5 cm), sandviç tuğla (19x19x9 cm), gazbeton (25x60x20 cm), bimsblok (19x39x19 cm) ve üretilen perlit tuğlaların (5x10x20 cm) mühendislik özelliklerinin karşılaştırmalı analizi yapılmıştır(Tablo 8).

Tablo 8. Farklı tuğla tiplerinin karşılaştırılması

Özellikleri	Normal Tuğla (19cm)	Gaz Beton (60 cm)	Bims Blok (39cm)	SandviçTuğla (19 cm)	Borlu Tuğla (20 cm)
Isı Yalıtım Değeri (W/mK)	0,43-0,65	0,15-0,20	0,17-0,25	0,43-0,65	0,15-0,19
Ses Yalıtım (dB)	20-24	25-35	30-40	20-25	40-50
Su Emme (%)	20-30	45-55	40-45	25-35	40-45
Porozite (%)	15-25	25-35	30-35	15-20	35-40
Ultrasonik Geçiş Hızı (km/sn)	3,5-3,9	2,2-2,5	2,5-2,9	2,8-3,5	2,0-2,5
Birim Hacim Ağırlık (kg/m^3)	900-1400	400-700	600-1000	1000-1500	400-700
Mekanik Mukavemet (kg/cm^2)	40-50	35-50	30-40	40-50	10-15
Nokta Yük Dayanımı (kg/cm^2)	20-30	10-15	5-15	15-25	5-10

SONUÇLAR

Bu çalışmada, doğal bağlayıcı olarak Bor Atık, Tinkal, CMC (karboksimetilselüloz) (%0,1-2) ve Kil (%4 katkılı-katkısız) katılarak 6 ayrı reçetede üretilen tuğlaların fizikomekanik ve kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Bu reçetelerin içinde Bor Atık ve Tinkal katkılı olarak üretilen tuğlaların özellikleri belirlenmiş olup en iyi mukavemet ve en düşük birim hacim ağırlık değerini veren aralık tespit edilmiş ve çimento(kontrol) katkılı üretilen tuğlalar ile karşılaştırılmıştır. Tuğlaların fizikomekanik özellikleri değerlendirildiğinde; Bor Atık katkılı (A1,2-3) üretilen tuğlaların mukavemet değerleri (3,33-3,63Mpa) en iyi sonuçları vermiştir. Ayrıca, atık katkılı tuğlanın birim hacim ağırlık değerleri (700-730kg/m^3) oldukça düşüktür. Tuğla üretiminde bağlayıcı katkı miktarı arttıkça numunelerin birim hacim ağırlık değerleri artmakta, sıcaklık artışı ile ters orantılı olarak azalmaktadır. Bununla birlikte ısı iletim katsayısı, su emme ve porozite değerlerine göre en iyi sonuçlar yine bor atık katkılı tuğlalardan elde edilmiştir. Isı iletkenlik analiz sonuçlarına göre tuğla pres basıncı arttıkça ısıl iletkenlik değerinin yükseldiği görülmüştür. Isıl iletkenlik değeri bakımından en düşük değer bor atık katkılı numuneden (0,1504W/mK) elde edilmiştir. Diğer katkılı tuğlalar (Tinkal) ise fiziksel özellikler bakımından daha iyi ancak mukavemet bakımından daha düşük değerler vermiştir. SEM görüntülerine göre; Bor atık katkılı üretilen tuğlalar en homojen yapıyı göstermektedir. TGA analizine göre; Bor Atık katkılı numunelerde 60-100°C'de tuğla üzerinde barındırdığı bünye nemini kaybetmiştir. 150°C sıcaklıkta yük kaybı başlamıştır,

ancak bu yük kaybı sadece 0,04 mg' dır. Ayrıca, bor atık katkılı tuğlada faz değişimi 300-400 °C sıcaklıkta başladığı ve 700-900 °C sıcaklık civarında pişirilebileceği tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 2015-31-06-30-001 numaralı BOREN projesi tarafından desteklenmiştir. Tuğla İmalat çalışmalarında ve mekanik testlerin yapılmasındaki desteklerinden dolayı MTA(Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğüne), hammadde temini ve analizleri hususunda ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne, Öğr.Gör. Argun Türker'e, kimyasal analizlerin gerçekleştirilmesindeki yardımları için Kimyager Sezgin Özkasapoğlu'na ve BOREN personeline teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

[1] Çelik A.G., Bor Katkılı Perlit Karışımlardan Hafif Tuğla Üretimi ve Teknolojik Özelliklerinin Belirlenmesi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi, 317 s., Adana 2010.
[2] Temiz, H., Hafif Ağırlıklı Bims Betonun Ateş Direnci ile Isı ve Ses Yalıtım Özelliklerinin Araştırılması, KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi,12(2), s;8-17 2009.
[3] Uslu T, Arol A İ. Use of waste as an additive in red bricks. Waste Manage;24:217–20 (6) 2004.
[4] Yamık, A., Uçar, A., Demir, U., Şahbaz, U., Bor Atığının Tuğla Sanayinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, 2. Uluslar Arası Bor Sempozyumu, Eskişehir, s; 419-421 2004.
[5] Kavas, T., Use of Boron Waste as a Fluxing Agent in Production of Red Mud Brick, Building and Environment, Vol.41, pp.1779-1783 2006.
[6] Çobanlı, M.R., Isı Direnci Yüksek Hafif Yapı Malzemesi Üretimi Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Müh. s. 44 1993.
[7] Çelik A.G., Çakal G.Ö., Kılıç A.M., Espey Kolemanitinin Termal ve Fiziksel Özelliklerine Sıcaklığın Etkisi, 8. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İstanbul, s;105-113. 2012.
[8] Celik A. G., Cakal G.Ö, Characterization of Espey Colemanite and Variation of Its Physical Properties with Temperature," Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52(1), 66−76 pp., 2016.
[9] Celik A.G, Depci T, Kılıç A. M, New Lightweight Colemanite-Added Perlite Brick and Comparison of Its Physicomechanical Properties with Other Commercial Lightweight Materials ", Construction and Building Materials, "62", 59-66 pp., 2014.
[10] Celik A. G, Investigation on Characteristic Properties of Potassium Borate and Sodium Borate Blended Perlite Bricks , Journal of Cleaner Product., "102", 88-95 pp., 2015.
[11] TS EN 771-1, Kâgir birimler-Özellikler-Bölüm1:Kil kâgir birimler (tuğlalar), 2011.
[12] TS EN 1097-3, Agregaların fiziksel ve mekanik özellikleri için deneyler bölüm 3: Gevşek yığın yoğunluğunun ve boşluk hacminin tayini,1999.
[13] TS EN 1744-1, Agregaların kimyasal özellikleri için deneyler- Bölüm 1: Kimyasal analiz, 2010.
[14] TS 1114 EN 13055-1, Hafif agregalar - Bölüm 1: Beton, harç ve şerbette kullanım için, 2016.
[15] TS 1477 EN ISO 266, Akustik- Tercih edilen frekanslar,2000.
[16] TS 825, Binalarda ısı yalıtım kuralları, 72s,2008.
[17] Turgut P, Yesilata B. Yeni geliştirilen kauçuk katkılı tuğlaların fiziko-mekanik ve ısıl performansları, Enerji Binaları 2008; 40 (5): 679-688.
[18] Elbeyli IY, Kalpaklı YK, Gülen J, Pişkin M, Pişkin S. Boraks atıklarının kullanılması yapı tuğlası imalatında kül ve silis dumanı, Uluslararası Bor Sempozyumu, 2004.

Bor Katkılı Perlit Tuğla Üretimi ve Karakterizasyonu

Atila Gürhan Çelik[1*], Tayfun Uygunoğlu[2], İbrahim Güneş[3], Ümmükülsüm Özel Akdemir[1]

[1]Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye,

[2]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Turkey; uygunoglu@aku.edu.tr.

[3]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Turkey; igunes@aku.edu.tr

[*]**Corresponding Author:** atila.celik@giresun.edu.tr

ÖZET

Hafif tuğlalar sadece genişletilmiş perlit, CMC, kömür tozu ve suyun karıştırılmasıyla üretilebilir, ancak bazı fizikomekanik özellikleri yeterince garanti edemez. Bu çalışmada, yüksek mukavemetli, ısı ve ses yalıtımlı uygulanabilir hafif tuğlalar üretmek ve nötron tutma özelliğinden faydalanmak için kolemanit tercih edilmiştir. Tuğlalar farklı sıcaklıkta (200-400°C) ve farklı miktarda kolemanit (ağırlıkça %0-20) kullanılarak hazırlanmıştır. Fiziko-mekanik özelliklerin karşılaştırılması, tuğlanın en iyi özelliğinin, 400 °C' de ilk karışıma %10 kolemanit ilavesi sırasında elde edildiğini göstermektedir. Fiziko-mekanik özellikleri (basınç dayanımı, nokta yükleme indeksi, birim ağırlık, ultrasonik geçiş hızı, su emme, gözeneklilik, ısı ve ses iletkenliği ve ses yalıtımı ve nötron koruma etkinliği, ticari hafif yapı malzemeleri (normal tuğla, sandviç tuğla, gaz beton ve pomza bloğu) ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, üretilen tuğlanın diğer inşaat malzemelerinden daha iyi fiziksel özelliklere sahip olduğunu ve inşaat alanı için umut vaat eden bir malzeme olduğunu göstermektedir.

Keywords: Perlit Tuğla, Kolemanit, Hafif Malzeme

ABSTRACT

Light bricks can only be produced by mixing expanded perlite, CMC, coal dust, and water, but cannot adequately guarantee some physico-mechanical properties. In this study, colemanite is preferred to produce high strength, heat and sound insulated light bricks and to take advantage of neutron retention. The bricks were prepared at different temperatures (200-400 °C) and different amounts of colemanite (0-20% by weight). The comparison of physico-mechanical properties shows that the best property of the brick is obtained during the addition of 10% colemanite to the first mixture at 400 °C. Physico-mechanical properties (compressive strength, point loading index, unit weight, ultrasonic flow rate, water absorption, porosity, heat and sound conductivity and sound insulation and neutron protection efficiency), commercial lightweight building materials (normal brick, sandwich brick, gas concrete and pumice block). The results show that the bricks produced have better physical properties than other construction materials and are a promising material for the construction site.

Keywords: Perlite Brick, Colemanite, Lightweight Materials

GİRİŞ

Dünyada farklı kum, çakıl, çimento, alçı, kireç, perlit, pomza vb. hammaddelerden üretilen, tuğla, bims, gaz beton ve izotuğla gibi hafif yapı malzemelerinin kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Türkiye'nin deprem kuşağında yer alması, yalıtım parametrelerinin giderek gelişmesi, enerji ihtiyacının giderek yaygınlaşması ve önlem amaçlı zorunlulukların artması ile birlikte hafif yapı malzemelerinin üretimi için alternatif ve ucuz kaynaklara yönelim giderek artmaktadır. Expanded perlit hafif yapı malzemelerinin üretiminde giderek yaygın bir şekilde kullanılan malzemelerden birisidir. Türkiye'de son yirmi yılda, yapı malzemelerinin üretiminde en önemli konulardan biri, felaket depremleri (Mw> 7.0) nedeniyle hafif, yüksek dayanımlı ve yüksek ısı ve ses tutma özelliklerine sahip yapı malzemelerinin kullanılması ve üretilmesidir. Ayrıca, enerji tasarrufu politikası nedeniyle, ısı yalıtımı, Türkiye'nin en önemli konularından biri haline gelmiştir ve binalar için ısı yalıtımı gereklilikleri konusunda bir Türk standart düzenlemesi vardır[1]).

Farklı sıcaklıklara sahip iki ortam arasındaki ısı transferini azaltmak, ısı yalıtımı olarak adlandırılır ve bu yalıtımı sağlayan malzemelere ısı yalıtımı malzemeleri denir. Ülkemizde cam elyafı, taş yünü, genleşmiş polistiren ve perlit, genleşmiş poliüretan, fenol köpük gibi yalıtım malzemeleri; ytong, pomza, farklı teknik ve mühendislik özelliklerine sahip normal tuğla gibi inşaat malzemeleri kullanılmıştır. Ek olarak, bu inşaat malzemeleri yeterli sertliğe sahip olmalı ve basınç dayanımı en az 0.8-1.0 MN/m^2 olmalıdır [2,3-4]. İnşaat sektöründe kullanıldığı düşünülen inşaat malzemelerinden biri perlit tuğladır. Perlit, patlayıcı püskürmeler sırasında oluşan volkanik kökenli bir kayadır ve su, cam silika yapısına dahil edilerek obsidiyenlerin ikincil alternatifi ile oluşturulan hidratlı bir volkanik camdır[5]. Genel olarak, kristalimsi bir yapıya sahip değildir ve SiO_2 ve Al_2O_3 ana perlit içeriğini oluşturur. Türkiye potansiyel perlit (dünya rezervlerinin% 70'i) rezervlerine önem vermektedir. Bununla birlikte, perlit dünya endüstrisinde uzun süredir kullanılmasına rağmen, son 30 yıldır Türkiye endüstrisindeki önemini değerlendirmiş ve anlamıştır. Perlitin yaklaşık % 65'i yapıya bağlı olarak ısı, hafiflik ve akustik yalıtım özellikleri nedeniyle inşaat sektörü tarafından kullanılmaktadır. Eşsiz özelliklerinden dolayı perlit, hafif tuğlaların üretilmesi için katkı maddesi ve agrega olarak kullanılır. Tuğla hafif yapı malzemelerinden biridir ve geleneksel tuğla üretiminde sıradan tuğlalara ses ve ısı yalıtım özellikleri ve hafiflik kazandırmak için kilin içine perlit eklenir[6,7,8-9].

Bu araştırmanın amacı, inşaat endüstrisinde kullanılabilecek düşük yoğunluklu, yüksek dayanımlı bir ısı ve ses yalıtımı ve nötron koruyucu borlu perlit tuğla üretmektir. Ana hammadde olarak genişletilmiş perlit, kolay temini, düşük birim hacmi, yüksek ısı ve ses tutma kabiliyeti ve düşük maliyeti nedeniyle hafif ve ısıya dayanıklı tuğla elde etmek için seçilmiştir. Ek olarak, yangına dayanıklılığı ve mukavemeti arttırmak için tuğla karışımına bağlayıcı olarak farklı miktarlarda kolemanit ilave edilmiştir. Sonuç olarak, elde edilen kolemanit katkılı perlit tuğlaların fiziko-mekanik ve kimyasal özellikleri, inşaat alanı için kullanılabilirliği bakımından değerlendirilmiştir.

MALZEME ve YÖNTEM

Deneysel Çalışma

Deneysel çalışmada kullanılan genişletilmiş perlit (0.2-2 mm ebat ve 150-180 kg/m^3 yoğunluk) İzmir, Türkiye'deki Eti Maden İşleri Genel Müdürlüğü tarafından sağlanmıştır. Karboksimetil selüloz (CMC) Merck'ten satın alınmıştır. Bu çalışma için hidrolik pres ve kalıplar (Şekil 1) Ankara Ostim' de yapılmıştır.

Ana hammadde, genleşmiş perlit, katkı maddeleri, kolemanit (ağırlıkça% 0, 10, 15,% 20), CMC (% 5) ve kömür tozu (% 2), belirli karışım oranlarında bir mekanik karıştırıcı ile 10-30

dakikalık bir sürede karıştırılmıştır. Karışımı bir balçık kıvamına getirmek için gereken önceden belirlenmiş bir miktarda su (% 0.85) ilave edilmiştir. Elde edilen karışım, bor eklenmiş perlit tuğlaları istenen şekle getirmek için kalıplara dökülmüş ve bunun üzerine basınç uygulanarak bor katkılı perlit tuğla şekillendirilmiştir.

Kalıplarda (50x100x100 mm) kalıplarda 50 bar basınç altında şekillendirilen bu karışım kalıplardan çıkarılır ve 24 saat doğal olarak kuruması sağlanır. Daha sonra, karışım 10-45 dakikalık bir sürede farklı sıcaklıklarda (200-400 ˚C) ısıtılmıştır. Ön ısıtma işlemi karışım içerisinde kalan uçucu bileşenleri ve karışımı deforme edebilecek yabancı maddeleri uzaklaştırmak ve tuğlaları güçlendirmek için yapılmaktadır.



Şekil 1. Hidrolik pres ve tuğla üretimi

Hammadde ve Tuğlaların Kimyasal ve Fiziko-Mekanik Özellikleri

Hammaddelerin kimyasal özellikleri XRF (Siemens SRS 300 X-ışını Floresan Spektrometresi) kullanılarak belirlendi ve X-ışını toz difraksiyonu (XRD), CuK ile Rigaku Geigerflex XRD kullanılarak numunelerin faz bileşimlerini ve kristalliğini karakterize etmek ve tanımlamak için kullanılmıştır(30kV, 10mA, k=1.54050 A˚). Numunelerin ısıl davranışları ve farklı sıcaklıklarda kimyasal stabiliteleri Analyzer S11 EXSTAR 6000 (TG/ DTA 6300) kullanılarak belirlendi. İnce kesit çalışmaları polarize mikroskop (Olympus BH-2) kullanılarak yapılmıştır.

Numunelerin morfolojisini araştırmak için FEI Quanta 400 MK2 taramalı elektron mikroskobu kullanılmış ve numunelerin element analizi EDAX Genesis XM 4i model dedektörü ile belirlenmiştir. Numunelerin yüzey alanı ve gözenekliliği, bir Tri Star 3000 (Micromeritics, USA) yüzey analiz cihazı ve Autopore IV 9220 cıva porozimetre ile ölçülmüştür. Tuğlaları ısıtmak için dijital sıcaklık kontrol üniteli 3 bölmeli fırın kullanılmıştır. Özel izolasyonlu odada DT-8820 model dijital dB metre ve 75 W anfi tiyatro kullanılarak ses yalıtım testleri yapılmıştır. Birim ağırlık, özgül ağırlık, su emme, organik madde içeriği ve tutuşma kaybı sırasıyla TS 3529[10], TS EN 1744-1[11] ve TS 1114 EN 13055-1[12] standartlarına göre belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hammaddelerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada genişletilmiş perlit (ana malzeme) ve kolemanit (katkı maddesi) hafif tuğla üretmek için kullanılmıştır. Tuğla üretim deneylerinden önce, bu malzemeler tanımlanmalıdır. Yukarıda bahsedilen, genleşmiş perlit ve kolemanitin fiziko-kimyasal özellikleri, XRF, XRD,

DTA / TG, ince kesit, SEM, porozimetre, BET, birim ağırlık ve özgül ağırlık yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

Genleşmiş perlit ve kolemanit örneklerinin kimyasal analizi Tablo 1' de verilmiştir. Kimyasal analiz, SiO_2 ve $A1_2O_3$'ün perlitin ana içeriğini oluşturduğunu göstermektedir. Bilindiği gibi perlit, esas olarak $Si0_2$'den oluşan amorf gözenekli volkanik bir kayadır ve yapı malzemelerinin mukavemetine zararlı etkisi olan CaO, MnO ve MgO oranı düşüktür. Kolemanit %35 B_2O_3 içerir. Ek olarak, Al_2O_3 içeriği %10'dan yüksektir ve standarda göre minimum değerden daha yüksektir. Bu, tuğla üretimi için çok iyi bir orandır ve Al_2O_3 parçacıklar arasında bağ oluşturur ve mukavemeti arttırır.

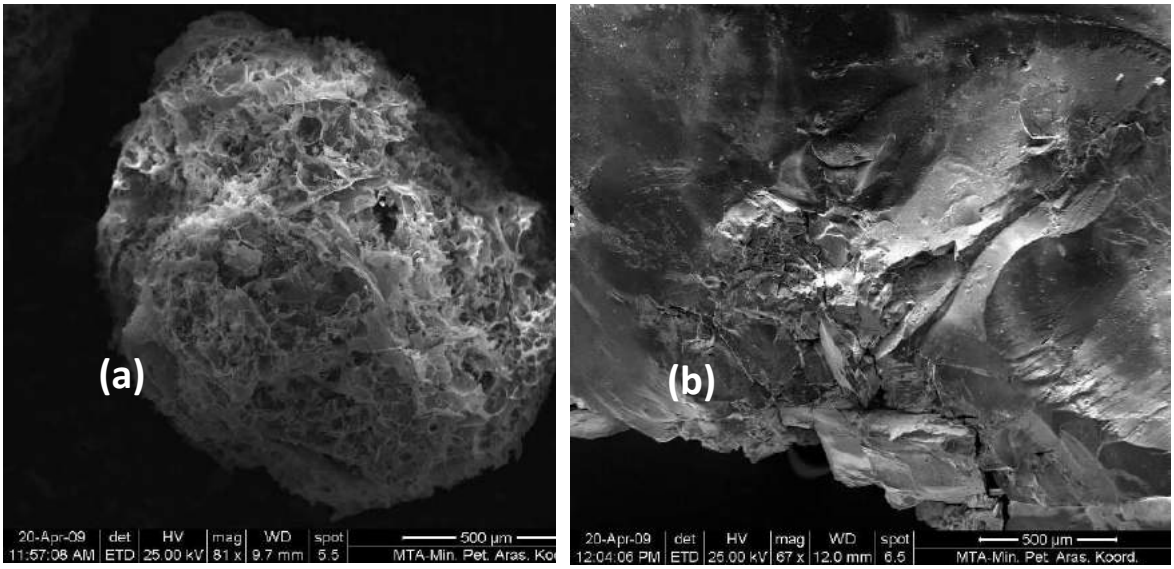
Tablo 1. Hammaddelerin kimyasal bileşimleri

Genleşmiş Perlit	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO+MgO (%)	Diğerleri (%)
	70,68	13,04	3,54	4,34	1,04	3,78	3,38
Kolemanit	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	B_2O_3 (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO+SrO (%)	Diğerleri (%)
	30,46	12,14	35,84	8,64	1,24	3,1	8,26

X-ışını kırınım verileri (metinde verilmemiştir) perlitin çoğunlukla amorf yapıya sahip olduğunu, ancak bazı kristalimsi mineral fazları, hornblend (JCPDS Kart Dosya No. 71-1062) ve kristal kuvars (JCPDS Kart Dosya No. 76-0823) olduğunu göstermektedir. Kolemanitin XRD kalıbı ana yapının bir kolemanit (% 80-85) olduğunu ve matriste az miktarda simektit ve klorit tespit edildiğini göstermektedir. Tuğla üretim sürecinde, tüm başlangıç malzemelerinin karıştırılması ve kalıplanmasından sonra, sertleştirilmiş tuğlalara ısıl işlem uygulanır. Bu nedenle, numunelerin ısıl davranışları ve farklı sıcaklıktaki kimyasal stabiliteleri değerlendirilmelidir. DTA/TGA eğrileri perlitin ekzotermik bir reaksiyon verdiğini ve faz değişiminin 500-600 ^oC arasında başladığını göstermektedir.

100 °C ile 450 °C arasındaki sıcaklığın bir fonksiyonu olarak perlitin ağırlık kayıpları TGA eğrilerinde %1,4 olarak hesaplanmıştır. Bu, perlit içindeki uçucu maddelerin (nem ve organik maddeler gibi) kaybına bağlanabilir. Bu aralıktan sonra perlitin izotermal olmayan bozunma davranışı gözlenmektedir. Kolemanitin DTA / TGA eğrileri, ilk ağırlık kaybının, su kaybına atfedilebilecek 50 ila 100°C arasındaki bir sıcaklık fonksiyonu olarak gözlendiğini gösterir. İkinci olarak, yapının bozulmasına bağlı olarak 350 ila 600 °C arasında ağırlık kaybı (%35.7) gözlenmektedir. DTA eğrisinde 389 °C' de bir endotermik tepe gözlenir, bu sinter reaksiyonunun başladığını gösterir ve bu 600 °C' de sona ermektedir.

Genleşmiş perlit ve kolemanitin SEM görüntüleri Şekil 2a ve 2b' de verilmiştir. Şekil 2a, genleştirilmiş perlitin düzensiz morfolojiye, tek tip levha biçimine, camsı formuna (amorf yapı) ve keskin kenarlı oldukça gözenekli yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Son derece gözenekli ve camsı yapı, genişletilmiş perlit için ışık, ses ve ısı direnci açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Öte yandan, kolemanitin SEM görüntüsü (Şekil 2b) kolemanitin gözeneksiz bir kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi) sonuçları da Tablo 2' de verilmiştir. Bu sonuçlar XRF ve XRD sonuçlarını destekler.



Şekil 2. SEM görüntüleri (a) genleşmiş perlit (b) kolemanit.

Tablo 2. Örneklerin elementel analiz sonuçları

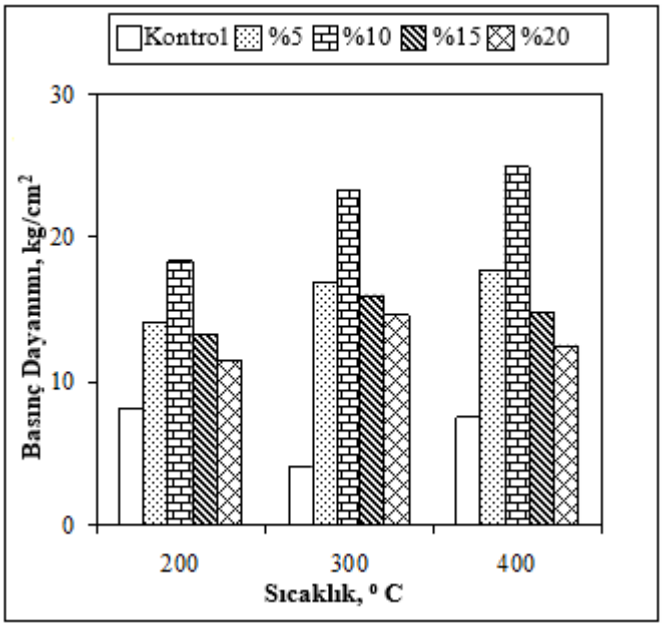
Örnek	**Elementel analiz (%)**									
	Si	O	C	Mg	Al	B	K	Ca	Fe	Na
Perlit	45.13	38.91	-	-	8.00	-	5.58	-	-	2.37
Kolemanit	15.61	20.45	17.64	-	6.82	35.5	-	-	-	1.00

Perlit ve kolemanit örneklerinin sıcaklığa bağlı olarak (200°C-600°C) gözeneklilik ve yüzey alanı sırasıyla cıva porozimetre ve BET kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar perlit ve kolemanit için en iyi gözeneklilik değerlerinin sırasıyla 400°C' de %30 (± 1.1) ve 500°C' de %52 (± 4.4) elde edildiğini göstermektedir. Tanımlanan sıcaklıktan sonra, porozite değerleri artan sıcaklıkla azalır. Yüzey alanı ölçümlerinde de aynı eğilim görülmektedir. En yüksek yüzey alanları perlit için 523.771 (± 29.5) m^2/g ve kolemanit için 400°C'de 131.875 (± 13.5) m^2 /g olarak bulunmuştur.

Yüzey alanı ve gözenekliliğin, malzemelerin birçok fiziko-kimyasal özelliğini etkilediği ve daha büyük bir yüzey alanı ve gözenekliliğin, partikülün birbirleri arasında yeni bağlanma meydana gelmesi için birçok kimyasal reaktivite ve etkileşimi arttırdığı bilinmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada tuğla üretimi için tanımlanan sıcaklık (200°C-400 °C) dikkate alınmıştır. Malzemenin fiziksel özellikleri (birim ağırlık, özgül ağırlık, su, su emmesi) standartlara uygun olarak yapılmıştır. Birim ağırlık, özgül ağırlık ve su emme yüzdesi, perlit için %0.23 (± 0.01) gr/cm^3, 1.973 (± 0.09) gr/cm^3 ve %71.14 (± 0.05) ve 1.17 (± 0.11) gr/cm^3 olarak hesaplanmıştır. Kolemanit için 2.379 (± 0.05) gr/cm^3 ve % 27.85 (± 0.05) olarak tespit edilmiştir.

Tuğlaların Fiziko-Mekanik Özellikleri

Farklı sıcaklıktaki kolemanit değişim oranlarına bağlı olarak perlit tuğlaların basınç dayanımları Şekil 3' de gösterilmektedir. Kontrol tuğlası, kolemanit ilave edilmiş perlit tuğlalarını karşılaştırmak için katkı maddesi olarak sadece perlit ve CMC kullanılarak üretilmiştir.

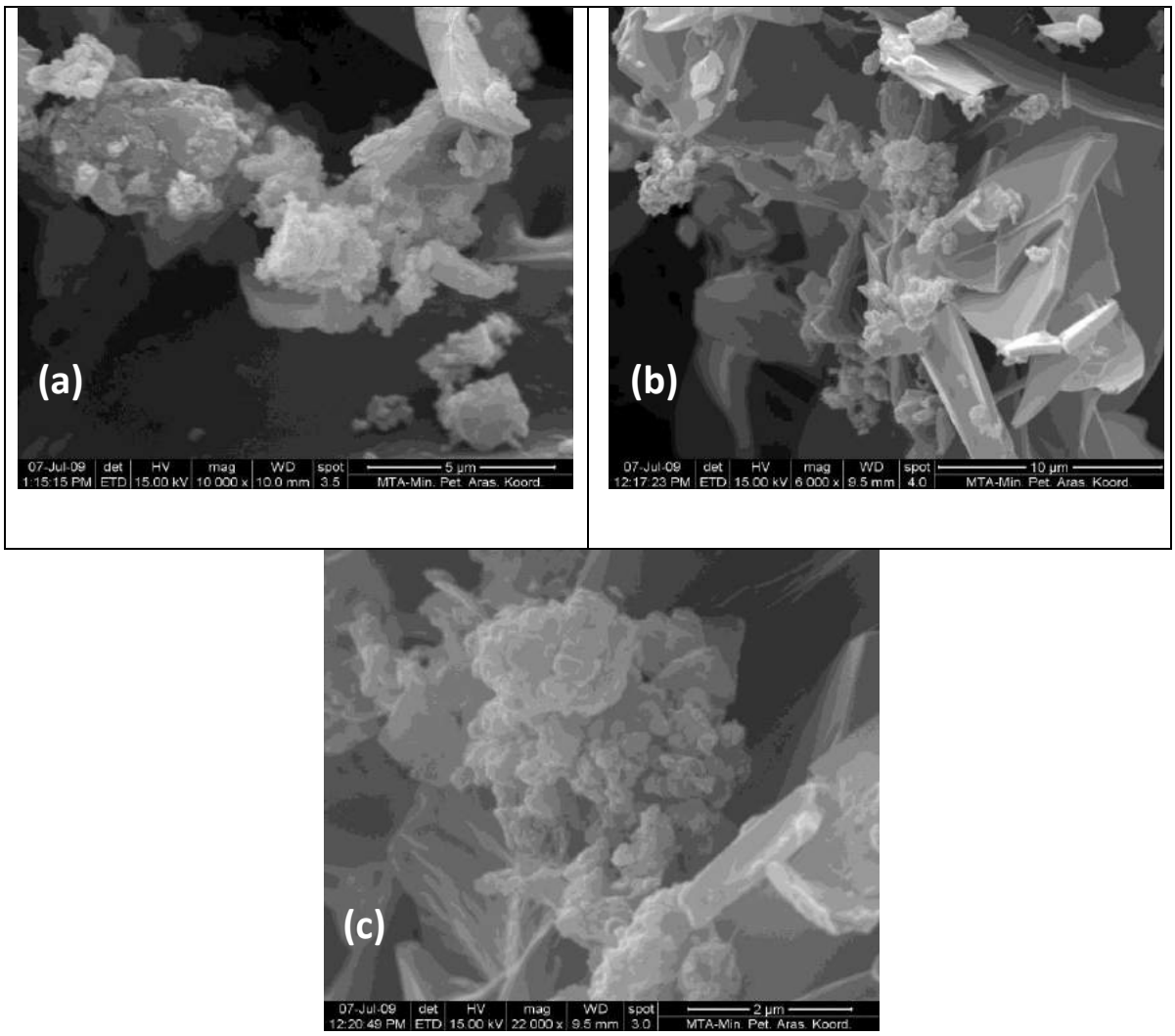


Şekil 3. Tuğla basınç dayanımı değişimi.

Şekil 3'de görüldüğü üzere kontrol tuğlalarının basınç dayanımı, genleşmiş perlit yapısı nedeniyle çok düşüktür. Bilindiği üzere, yüksek gözenekliliğin, malzemenin etkin kesitindeki azalmaya karşılık olarak tuğlanın ağırlığını ve basınç dayanımını düşürdüğü bilinmektedir[13,14]. Perlit, hidratlanmış bir volkanik camdır ve sıcaklıkla genleştirilebilir. Genleşmiş perlit, iki gözenek boyutunun baskın olduğu, tanelerin içindeki mikroporların ve taneler arasındaki makroporların olduğu gelişmiş bir gözenek yapısına sahiptir. Bu nedenle genleştirilmiş perlit, orta düzeyde stres altında kuvvetle ezilebilir bir malzemedir[15]. Bu yüzden kolemanit, tuğla mukavemetini arttırmak için katkı maddesi olarak kullanılmıştır.

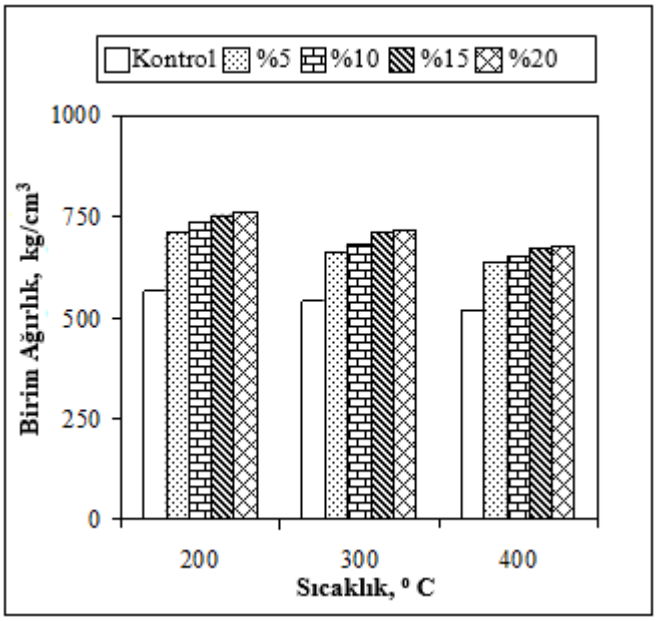
Kolemanit katkı oranı %10' a yükseldikçe, tuğla basınç dayanımı artar. Maksimum basınç dayanımı, 400°C' de perlit tuğla ilave edilmiş %10 kolemanit için 24.9 kg/cm^2 olarak belirlenmiş ve bu değer, kontrol tuğlasına kıyasla yaklaşık 2.3 kat daha fazladır. Bu, TSE standardına göre minimum basınç dayanımı sağlamak için perlit tuğlada %10 kolemanit kullanılabileceği anlamına gelir. Şekil 3'de basınç dayanımının artan sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Genel olarak, çalışma sıcaklığı, sıcaklık arttıkça tuğlaların basınç dayanımını etkiler[16,17].

Bu çalışmada, yüksek sıcaklıkta yüksek basınç dayanımının nedenini açıklamak için, farklı sıcaklıklarda elde edilen %10 kolemanit ilave edilmiş perlit tuğlalarının SEM görüntüleri Şekil 4' de verilmiştir. Kolemanitin bağlanmaya başladığı görülmüştür. 200°C'de perlit parçacıkları arasında sinterleme işlemi 300°C'de başlamaktadır. Son olarak, kolemanit mineralleri perlit taneleri arasında 400°C' de tamamen sinterlenir, bu nedenle son yapı, basınç dayanımı arttıkça daha kompakt hale gelmektedir.



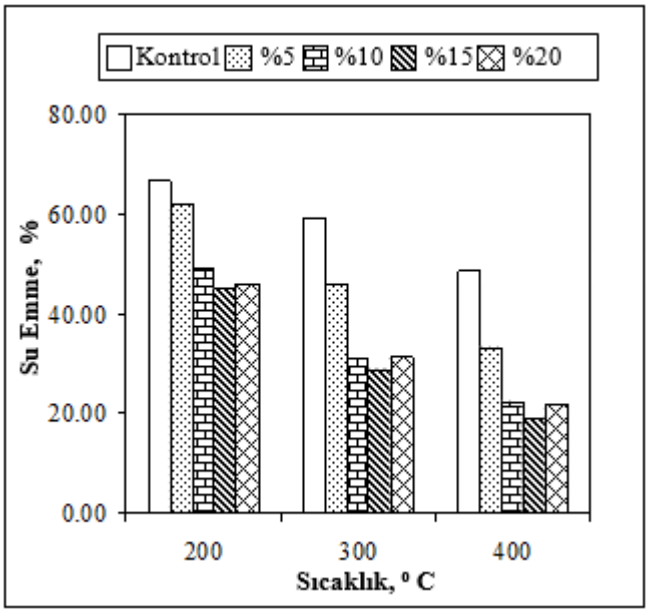
Şekil 4. %10 kolemanitin katkılı perlit tuğlanın SEM görüntüleri (a) 200°C, (b) 300°C ve (c) 400°C sıcaklıkta verilmektedir.

Şekil 5'de çalışma kapsamında üretilen tüm tuğlaların birim ağırlıklarının tanımlanan birim ağırlığından az olduğunu göstermektedir. Tuğla ağırlık değerleri perlitin fiziksel özellikleri incelenerek açıklanabilir. Genişletilmiş perlit, tuğlanın en az %80' ini oluşturur. Karakterizasyon çalışmaları perlitin birim ağırlığının çok düşük olduğunu göstermektedir (0.23 ± 0.01 gr/cm^3). Tuğlaların yoğunluğundaki düşüş esas olarak genleşmiş perlitin bu özelliği ile ilgilidir. Ek olarak, kolemanitin değişim oranı arttıkça, yüksek birimdeki kolemanit ağırlığı nedeniyle perlit tuğlasının birim ağırlığı artar. Ayrıca, tüm tuğlaların birim ağırlığı aynı eğilimi gösterir ve sıcaklık arttıkça azalır.



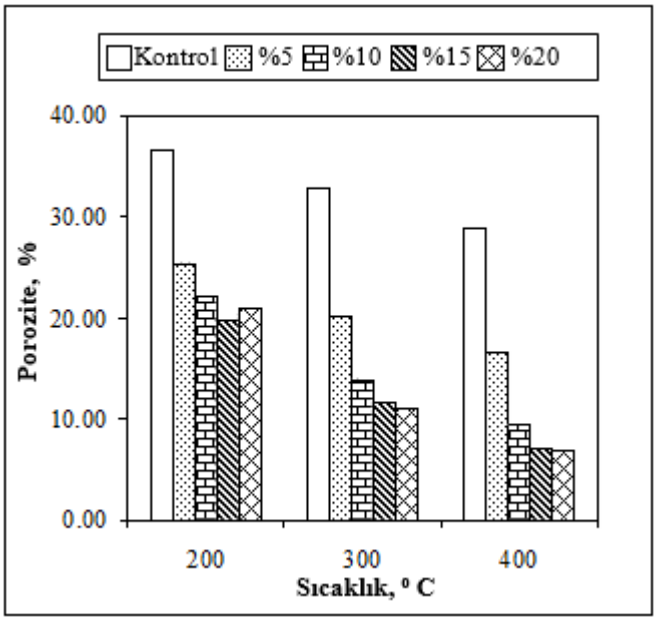
Şekil 5. Tuğla ağırlık değişimi.

Tuğlaların su emmesindeki düşüş esas olarak perlitin gözenekli yapısı ile ilgilidir. Civa porozimetre sonucu, kolemanitin, beklendiği gibi genleşmiş perlitten daha gözenekli bir yapıya sahip olmadığını göstermektedir. Ek olarak, kolemanit eklenen tuğlaların SEM görüntüleri, sıcaklığa bağlı olarak kolemanit minerallerinin sinterleme yoluyla perlit taneciklerinin bağlanmasına yardımcı olduğunu ve sinterleme mekanizması bloklarının perlit yüzeyine ve gözeneklerine bağlanmasına yardımcı olduğunu göstermektedir. Literatür verileri bu açıklamayı desteklemektedir, eğer sistemde cam kütlesi sıcaklığa bağlı olarak oluşursa, bu cam kütlesi gözenekleri bloke eder ve doldurur ve böylece üretilen tuğlaların su emme oranı azalır[16,18,19,20-21]), hafif tuğlalar elde etmek için farklı katkı maddeleri kullanmış ve araştırma sonuçları, bu sonuçla benzerlik göstermektedir. Hafif tuğlaların ağırlık kaybının sıcaklığı arttıkça arttığını, su emiliminin azaldığını bulmuşlardır. Sonuç olarak su emme oranı, sıcaklık ve kolemanit oranının yükselmesiyle azalır (Şekil 6).



Şekil 6. Tuğla su emme oranı değişimi.

Şekil 7’ de sıcaklık değişimi ve kolemanit oranının gözeneklilik üzerindeki etkisinin sonuçları gösterilmektedir. Kolemanit ilavesinin üretilen tuğlaların gözenekliliğini azalttığı, bor içermeyen kontrol tuğlasına kıyasla azaldığını göstermektedir.



Şekil 7. Tuğla porozite oranı değişimi.

Nihai Ürün Tuğla Özellikleri

Deney sonuçları, en iyi elde edilen bor ilaveli perlit tuğlasının ağırlıkça % 85-90 perlit, % 10-15 kolemanit, % 5 CMC (karboksimetil selüloz) içerdiğini göstermiştir. (sıvı/katı) oranı 0.85 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, basınç dayanımı, birim ağırlık, su emme, gözeneklilik gibi özellikleri belirlemek için % 10 kolemanit ilave edilmiş perlit tuğlasının (50x100x100 mm) boyutlarında örnekler hazırlanmıştır. Her bir deney için 10 tuğla hazırlandı ve ortalama değer hesaplanmıştır. Ayrıca normal tuğla (190x190x135 mm), sandviç tuğla (190x190x85 mm), gaz betonu (250x600x200 mm) ve pomza bloğu (400x190x190 mm) için de aynı deneyler yapıldı. Sonuçlar, bu çalışmada elde edilen tuğla değerleri ile karşılaştırılmış ve Tablo 3' de verilmiştir. Kolemanit eklenen perlit tuğlaların nötron koruma etkinliği de belirlenmiştir.

Tablo 3. Farklı tuğla tiplerinin karşılaştırılması

	Normal Tuğla	**Gaz Beton**	**Bims Blok**	**Sandviç Tuğla**	**Üretilen Tuğla**
Isı İletkenliği (W/mK)	0.43-0.65	0.15-0.20	0.17-0.25	0.43-0.65	0.09-0.12
Ses Yalıtımı (dB)	20-24	25-35	30-40	20-25	50
Birim Ağırlık (kg/m^3)	900-1400	400-700	600-900	1000-1500	533
Porozite (%)	15-25	25-35	30-35	15-20	26
Su Emme (%)	20-30	45-55	40-45	25-35	48
Basınç Dayanımı (kg/cm^2)	40-50	35-50	30-40	40-50	30
Sıva Tutma	iyi	kötü	iyi	kötü	iyi

SONUÇLAR

Türkiye perlit ve bor üretiminde lider ülkedir. Bu cevherlerin ekonomik açıdan işletilmesi ve katma değeri yüksek ürüne dönüştürülmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada düşük yoğunluklu, yüksek mukavemetli ve iyi ısı ve ses yalıtımına sahip kolemanit katkılı perlit tuğla üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, genleştirilmiş perlitin hafif inşaat malzemesi üretmek için kullanılabileceğini kanıtlamaktadır (beton, tuğla. vb.). Bu çalışmanın başında, tuğlalar katkısız (genleşmiş perlit, CMC ve su) üretilmiştir. Ancak örnek numunelerde bazı fiziko-mekanik özellikler elde edilememiştir. Çalışmalar kapsamında, mukavemeti, ısı yalıtımını ve nötron koruyucu özelliğini arttırmak için karışım reçetesine kolemanit eklenmiştir. Tuğlalar farklı sıcaklıklarda (200-400°C) farklı miktarda kolemanit (ağırlıkça % 0-20) kullanılarak hazırlanmıştır. Üretilen tuğlaların basınç dayanımı, birim ağırlık, gözeneklilik ve su emme özellikleri kolemanitin katkı oranlarına ve pişme sıcaklığı değişimine bağlı olarak incelenmiştir.

Sonuçlar karşılaştırıldığında, fizikomekanik özellikleri bakımından en iyi sonuçları 400°C'de pişirilen ve %10 kolemanit katkısı ile üretilen tuğlalardan elde edildiği belirlenmiştir. Bu nedenle, %10 kolemanit katkılı perlit tuğla (50x100x100 mm) üretilmiş ve fizikomekanik özellikleri, ticari yapı malzemeleri (normal tuğla, sandviç tuğla, gaz beton ve bims blok) ile karşılaştırılmıştır. Maksimum basınç dayanımı, 30 kg/cm^2 olarak bulunmuştur. Bağlayıcı olarak kullanılan kolemanit katkısı ile kontrol tuğlasına kıyasla yaklaşık 2,3 kat daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Öte yandan, tuğla basınç dayanımı, diğer inşaat malzemelerinin bazıları ile benzerdir. Üretilen tuğlanın ses yalıtımı (50dB), ısı iletkenliği (0.09-0,12 W/mK) ve birim ağırlığı (533 kg/m^3) diğer inşaat malzemelerinden daha iyidir. Bu özelliklerine göre tuğlalar daha fazla enerji tasarrufu sağlar ve binalardaki ölü yükü azaltır. Bu sonuçlar, üretilen tuğlaların diğer inşaat malzemelerinden daha iyi fiziksel özelliklere sahip olduğunu ve inşaat sektörü için umut vaat eden bir malzeme olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

[1] TS EN 771- 1, Türk Standartları, Duvar Üniteleri için Şartname, ICS 91.100.25, 2005.

[2] Benk A, Coban A. Ponza ve H_3PO_4 veya NH_4NO_3 sertleştirilmiş melas bağlayıcıdan hafif, ısı yalıtımlı tuğla üretme imkanı. Ceram Int 2012; 38: 2283-22293.

[3] Sengul O, Azizi S, Karaosmanoglu F, Tasdemir MA. Genleşmiş perlitin hafif betonun mekanik özellikleri ve ısıl iletkenliği üzerine etkisi, Energy Build 2011; 43: 671-676.

[4] J.P. Bouchard, J.D. Farrell, Hafif yalıtkan beton, ABD Patenti No. 4,373,955, 1983.

[5] Jamei M. Guiras H. Chtourou Y, Kallel A, Romero E., Ezilebilir yumuşak parçacıklara sahip bir malzeme olarak perlitin su tutma özellikleri. Eng Geol 2011; 122: 261–271.

[6] Topcu IB, Isıkdag B. Yüksek ısı iletkenliğine sahip perlit içeren kil tuğlaların imalatı. Build Environ, 2007; 42: 3540–3546

[7] Tanaçan L. Hafif Yığma Tuğla Üretiminde Genleşmiş Perlit ve Bor Bileşik Katkı Maddelerinin Etkilerinin Araştırılması ″, XXIVth IAHS World Housing Congress, 1996; 2: 489-500.

[8] Pinnell M, Ogle D, Still D, Apel B. Geliştirilmiş pişirme fırınları için yalıtkan seramik, BP49 2003: 1–8.

[9] Abalı Y, Yurdusev MA, Zeybek MS, Kumanlıoglu AA. Hafif tuğla üretiminde fosfor alçı ve bor konsantratör atıklarının kullanılması. Constr Build Mater 2007; 21: 52–56.

[10] TS 3529. Türk Standardı, Agrega Betonun Birim Ağırlığının Belirlenmesi İçin Test Yöntemi, 1980.

[11] TS EN 1744-1. Türk Standartları, Agregaların Kimyasal Özellikleri İçin Testler – Bölüm 1: Kimyasal analiz, 2000.

[12] TS 1114 EN 13055-1. Türk Standardı, Hafif agregalar - Bölüm 1: Beton, harç ve harç için hafif agregalar, 2004.

[13] Turgut P, Yesilata B. Yeni geliştirilen kauçuk katkılı tuğlaların fiziko-mekanik ve ısıl performansları, Enerji Binaları 2008; 40 (5): 679-688.

[14] Demir I. İşlenmiş atık çay ile inşaat tuğlası üretimi üzerine bir araştırma. Yapı 2006; 41 (9): 1274-1278.

[15] Georgopoulos I. Granül ortamların yumuşak parçacıklarla mekanik davranışları, doktora tez, Atina Ulusal Teknik Üniversitesi, 2006.

[16] Elbeyli IY, Kalpaklı YK, Gülen J, Pişkin M, Pişkin S. Boraks atıklarının kullanılması yapı tuğlası imalatında kül ve silis dumanı, Uluslararası Bor Sempozyumu, 2004.

[17] Cultrone G, Sebastian E, de la Torre M.J, Mineralojik ve fiziksel davranış katkılı katı tuğlalar, Constr. Build. Mater, 2005; 19: 39-48.

[18]Munoza P, Juáreza MC, Moralesb MP, Mendívil MA, Kağıt hamuru ile aydınlatılmış kil tuğlalardan yapılmış tek tuğla duvarların termal geçirgenliğinin iyileştirilmesi. Energy Build. 2013; 59: 171–180

[19]Celik A. G, Potasyum Borat ve Sodyum Borat Karışımlı Perlit Tuğlaların Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi, Journal of Cleaner Product, "102", 88-95 s.,2015.

[20]Celik A.G, Depci T, Kılıç A. M, " Yeni Hafif Colemanite Katkılı Perlit Tuğla ve Fiziko-Mekanik Özelliklerinin Diğer Ticari Hafif Malzemelerle Karşılaştırılması ", Construction and Building Materials, "62", 59-66 pp., 2014.

[21]Çelik A. G, Kılıç, A.M, Akkurt F, " Yapı Malzemesi Üretiminde Genleştirilmiş Perlit Agregası Kullanılabilirliğinin Araştırılması ", Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., "29 (4)", 451-458 pp., 2014.

Preliminary Evaluation of Boron Movement from Ulexite and Colemanite-containing Rods in Wood

S. Nami Kartal[1], Evren Terzi[2], Aysel Figen Kantürk[3], Melek Çordan[4], Seçil Aydın[4], Sabriye Pişkin[5]

[1]Professor Dr., Istanbul University-Cerrahpasa, Faculty of Forestry, Forest Industrial Engineering, Dept of Forest Biology and Wood Protection Technology (e-mail: snkartal@istanbul.edu.tr)

[2]Associate Professor Dr., Istanbul University-Cerrahpasa, Faculty of Forestry, Forest Industrial Engineering, Dept of Forest Biology and Wood Protection Technology (e-mail: evrent@istanbul.edu.tr)

[3]Associate Professor Dr., Yıldız Technical University, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Division of Chemistry Engineering, Dept of Chemical Technologies (e-mail: akanturk@yildiz.edu.tr)

[4]Graduate Student, Yıldız Technical University, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Division of Chemistry Engineering, Dept of Chemical Technologies

[5]Emeritus Professor Dr., Yıldız Technical University, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Division of Chemistry Engineering, Dept of Chemical Technologies

ABSTRACT

This research evaluated boron diffusion from rods made of raw boron minerals, ulexite and colemanite in comparison with di-sodium octaborate tetrahydrate (DOT) in Scots pine (*Pinus sylvestris L.*) sapwood blocks. The blocks were conditioned to target moisture content levels of 30, 60, and 90%. The rods manufactured were then inserted into the blocks through treatment holes and boron diffusion was observed at three assay zones across the blocks after 7, 30, 60 and 90-day-storage period at room temperature. Ethylene glycol was also introduced into the holes to improve boron diffusion from boron minerals. It was determined that wood moisture had a positive effect on boron distribution. Boron levels by ulexite rods were higher than those by colemanite rods; however, DOT rods resulted in highest boron diffusion rates when compared to both raw boron minerals. Results have suggested that ulexite-based rods may be useful in presence of ethylene glycol in sapwood when wood is kept at high moisture content levels at extended periods.

INTRODUCTION

Due to their low toxicity to the environment, humans, and other non-target organisms, boron compounds are widely used in the wood protection industry. Boron element in wood can move to the points not previously treated by preservatives or need additional protection as wood material ages in service since they have high diffusion ability in the presence of moisture.

Boron wood preservatives might be in different forms for remedial or in-place treatments for wood and wooden structures such as powders, gels, thickened glycol solutions, solid rods, and pastes. Di-sodium octaborate tetrahydrate (DOT) ($Na_2B_8O_{13}.4H_2O$ - di-sodium octaborate tetrahydrate) is the powdered form and generally mixed with water to get solution at 15% concentration. The prepared solutions are applied by spraying or brushing methods whilst holes for internal treatments of wood structures can be also filled by powdered DOT (Lebow and

Anthony 2012). The most used boron formulation for remedial treatments is; however, boron rods, from where boric acid is released in the presence of free water in wood (Freitag et al. 2011).

Using different boron compounds at varying degrees of water solubilities in the boron-based protection systems might result in varying distribution of boron element and longer-term protection. Some of the borates are available as raw boron minerals such as ulexite, colemanite, borax, or tincalconite possessing different water solubilities (Birsoy and Özbaş, 2012; Özdemir et al. 2014; US Geological Survey Minerals Yearbook 2013; Terzi et al. 2017). In addition, evaluation of such boron minerals by comparing their properties to those of commercial boron compounds such as DOT or boric acid could be interesting and use of raw boron minerals without purification could help decrease the cost of boron-based protection systems. Boron minerals such as ulexite and colemanite are available in huge amount in Turkey, South America, and the USA. Colemanite ($Ca_2B_6O11{\cdot}5H_2O$ - di-calcium hexaborate pentahydrate) is a calcium-including borate mineral having low solubility in water while ulexite ($NaCaB_5O_9{\cdot}8H_2O$ - sodium-calcium pentaborate octahydrate) has a solubility value of 7.6 g/L at 25ºC (Terzi et al. 2017). In wood protection systems, various boron compounds might be alternatives to commercial boron wood preservatives. There is largely boron distribution data since commercial solid rods have been broadly used in remedial treatments (Dietz and Schmidt 1987; Morrell et al. 1990; Morrell and Freitag 1995; Ra et al. 2001; Ra et al. 2002; Freitag and Morrell 2002; Freitag and Morrell 2005; Cabrera and Morrell 2009; Lebow et al. 2010; Freitag et al. 2011; Lebow et al. 2013; Koumbi-Mounanga et al. 2015); however, relatively little or no research on boron rods produced from ulexite and colemanite and boron distribution from such rods in wood.

In this study, we evaluated boron diffusion from rods made of raw boron minerals, ulexite and colemanite in comparison with di-sodium octaborate tetrahydrate (DOT) in Scots pine (*Pinus sylvestris L.*) sapwood blocks.

METHODS

Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sapwood blocks (50 by 100 by 150 mm long) were oven-dried at 103±2°C for 24 h, weighed, and pressure treated with distilled water in vacuum desiccator. The blocks were then air-dried to 30, 60, or 90 percent target moisture content (MC). Once each block reached its target MC, it was dipped in molten paraffin to prevent further moisture loss. The blocks were covered with stretch film and stored inside desiccators at 4°C in a refrigerator for four weeks to maintain for further equilibration. After conditioning in the refrigerator, a 9-mm diameter hole (35-mm deep) was drilled on the narrow face of each block.

Raw ulexite and colemanite boron minerals and DOT (ETIDOT-67) were obtained from Eti Maden, Turkey. The boron minerals were milled and passed through a 60-mesh sieve before the tests while DOT was used as it is. Ethylene glycol ($HOCH_2CH_2OH$) was purchased from Merck, Germany.

The boron rods were manufactured with either ulexite, or colemanite or DOT with distilled water. All rods in 9 mm diameter were without further purification of the minerals in an extruder system at Remsan Refractory Material Industries Inc., Istanbul, Turkey. Since a patent application for manufacturing boron rods with boron minerals has been filed, no more details are available due to the pending process of the patent application. To compare correctly the results with our previous study carried out with the same boron minerals in powder form, the

boron rods were prepared by cutting from raw boron bars to obtain specific average weights in the rods (ulexite rods: 1.50 g, colemanite rods: 1.27 g, and DOT rods: 0.96 g). These specific weights also provided the same amount of elemental boron content at boric acid equivalent (BAE) basis in the rods to compare accurately the released boron element contents from the three different boron compounds. Boron compounds are often compared based on the BAE, which apparently is the amount of boric acid that could be formed from the subject compound. BAE is a standard unit of comparison of efficacy and value among boron compounds.

The rods were placed in each hole in the specimens. For ethylene glycol treatments, one ml of ethylene glycol was injected the holes before rod placement in the specimens. Ethylene glycol was used to improve boron movement from boron rods from the minerals since ethylene glycol potentially allows higher surface loadings and to increase the solubility of the boron in minerals. The treatment hole was then plugged with a polyethylene based plastic cap, and the blocks were stored at room temperature for 7, 30, 60, and 90 days. During the storage of the blocks, the blocks were wrapped with a stretch film individually and placed in desiccators separately based on their initial MCs to stop any moisture loss during the storage period.

In each storage duration, two blocks conditioned to a given MC were removed, weighed, oven-dried and re-weighed to determine wood MC. Three sections were sawn immediately adjacent (0 to 10 mm) (assay zone 1) to the original treatment hole as well as at 10 to 20 mm (assay zone 2) and 10 mm away from the end of the block (assay zone 3).

The wood from the sections was then ground 170 to pass a 20-mesh screen. The sawdust was subjected to a wet ashing procedure based on the AWPA A7-12 standard test method (AWPA 2012) by using 70% nitric acid (14 ml, 25.8 molar). Accurately 0.5 g of sawdust sample was placed into a microwave digestion tube. The vessels with wood sawdust and acid were then placed into the carousel in the microwave oven (Anton Paar Microwave Digestion System-Multiwave GO, Austria). Following digestion procedure, the vessels were quantitatively brought up to 50 ml with ultra pure water.

The extracts obtained from the microwave digestions were analyzed for boron by an ICP-AES Multitype ICP Emission Spectrometer (Shimadzu ICPE-9000, Japan).

RESULTS AND DISCUSSION

Boron distribution showed increases with increased moisture content in general. With some exceptions, boron contents did not tend to follow steady amount gradients with distance away from the treatment hole. Boron levels by ulexite rods were higher than those by colemanite based rods; however, DOT based rods resulted in highest boron diffusion rates when compared to both raw boron minerals. This situation could be attributed to higher water solubility of DOT than that of ulexite and colemanite. Usage of ethylene glycol in the holes along with ulexite based rods was provided more boron diffusion in wood blocks. For the purposes of assessing chemical distribution, the threshold value supposed to be effective against internal decay was 0.10% BAE (Freitag and Morrell 2005). Boron contents in the blocks generally showed increases with increasing initial moisture content and storage time from 7 to 90 days (Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3).

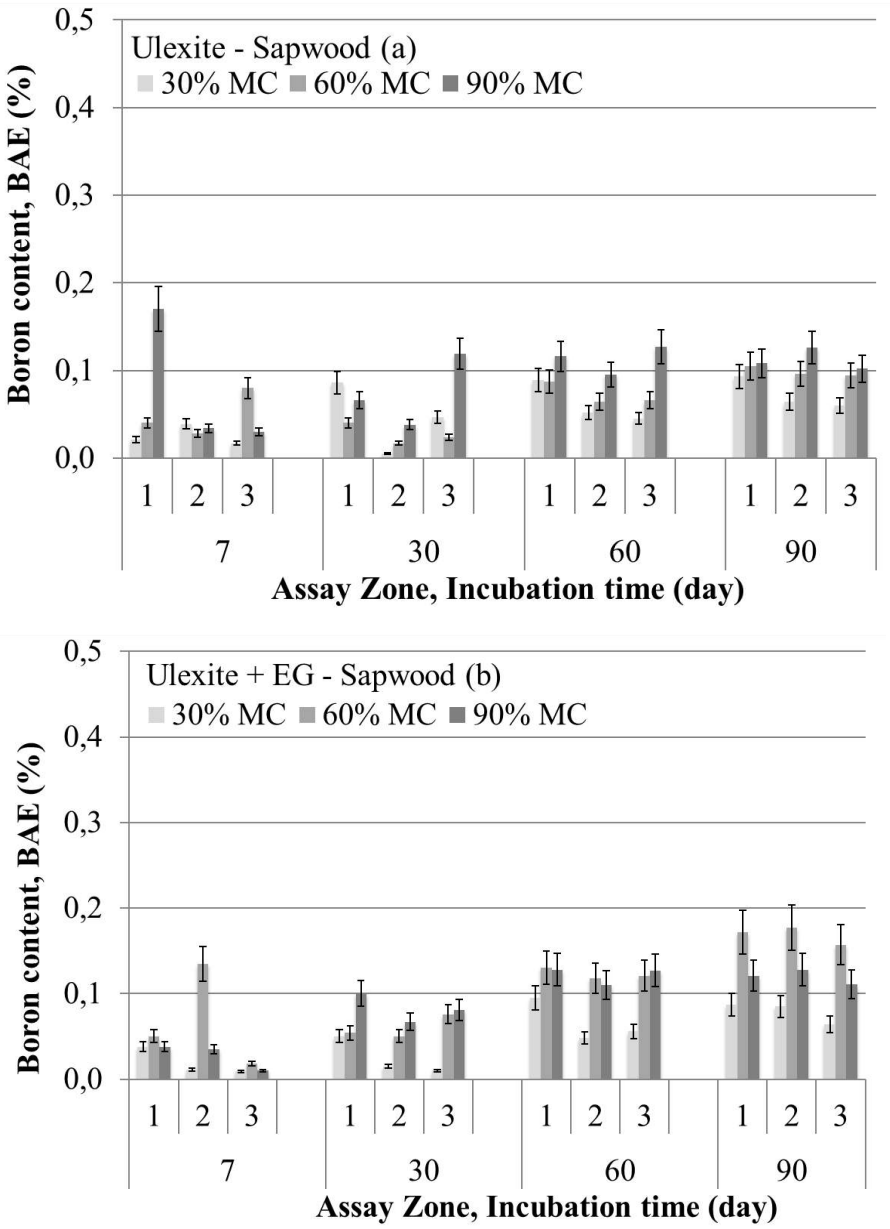


Fig. 1: Boron contents at selected locations (1, 2 and 3) away from the treatment zone in sapwood blocks filled with ulexite rod (a) and ulexite rod + EG (b), conditioned to 30, 60 and 90% MC and stored for 7, 30, 60 and 90 days at room temperature

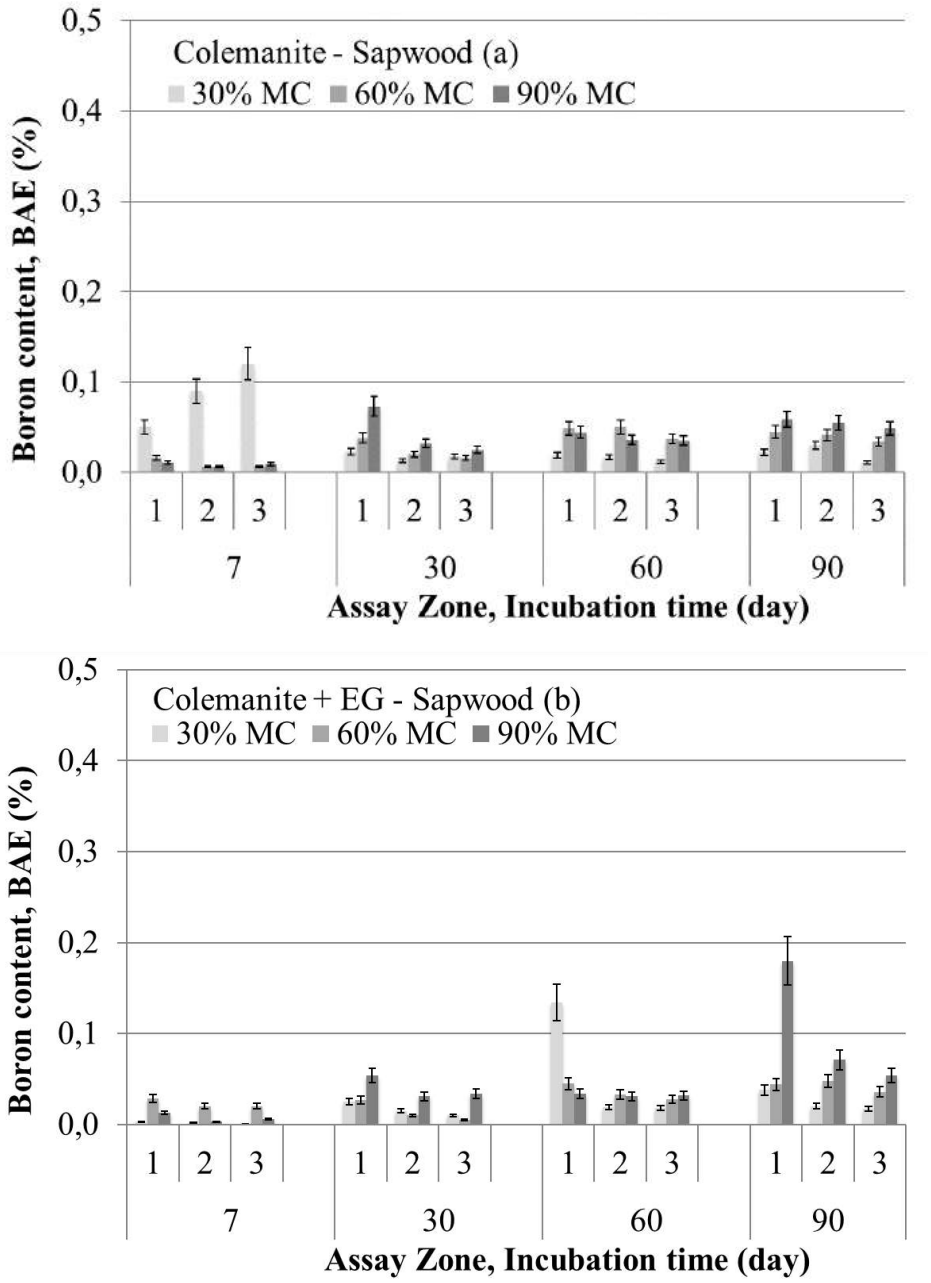


Fig. 2: Boron contents at selected locations (1, 2 and 3) away from the treatment zone in sapwood blocks filled with colemanite rod (a) and colemanite rod + EG (b), conditioned to 30, 60 and 90% MC and stored for 7, 30, 60 and 90 days at room temperature

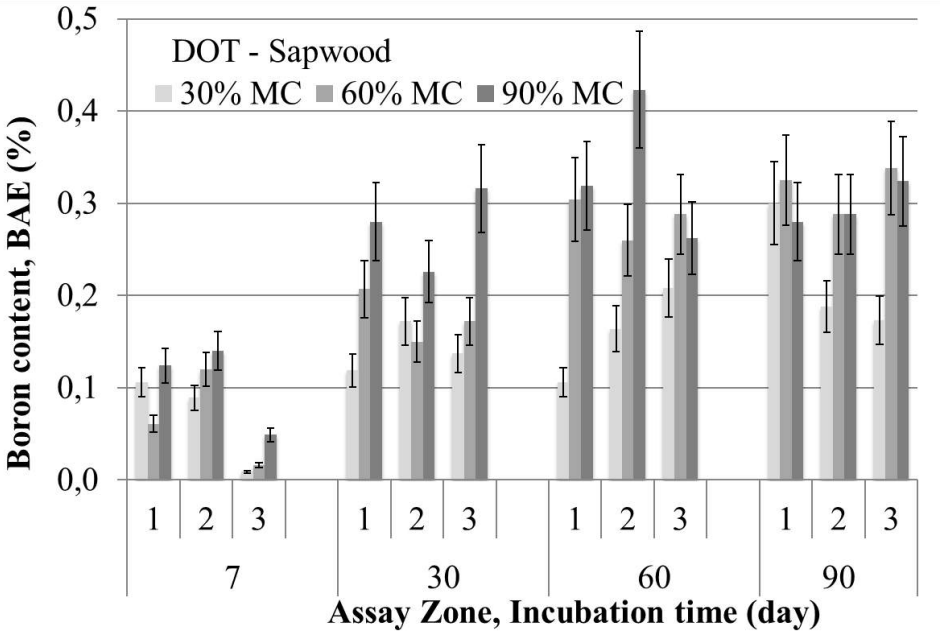


Fig. 3: Boron contents at selected locations (1, 2 and 3) away from the treatment zone in sapwood blocks filled with DOT rod conditioned to 30, 60 and 90% MC and stored for 7, 30, 60 and 90 days at room temperature

In ulexite rod fixed sapwood blocks without ethylene glycol, boron levels were in general much lower than the minimum threshold for protection against internal decay fungi (0.10% BAE) (Fahlstrom 1964; Williams and Amburgey 1987; Freitag and Morrell 2005; Cabrera and Morrell 2009) at 7 and 30 day-storage periods. As the storage period extended up to 60 and 90 days, clearly boron levels increased at particularly at 90% target moisture contents and exceeded 0.10% BAE threshold value. However, few exceptions for ulexite existed, at 90% target moisture content level, 7 and 30 day-stored sapwood blocks showed boron levels exceeding 0.10% BAE threshold in the assay zones of 1 and 3, respectively. When ethylene glycol was injected into the holes along with ulexite, apparently boron contents in both sapwood blocks increased when compared to ulexite-only blocks. However, the boron contents exceeding 0.10% BAE threshold value were generally seen after 60 and 90 day storage period in sapwood blocks. These suggested than ethylene glycol had played a role to move boron from the rods and had a considerable effect in distribution of boron as well.

Exceptionally rods prepared from DOT resulted in considerably higher boron content and better diffusion in sapwood blocks when compared to rods made from either ulexite or colemanite minerals. Solubility of DOT is 97 g/l at 20ºC while ulexite and colemanite have solubility values of 7.6 and 0.8 g/l at 25ºC, respectively. Almost all assay zones in sapwood block treated with DOT only had boron levels exceeding 0.10% BAE threshold level. Few exceptions with boron levels lower than 0.10% BAE were seen for 7-day-storage period.

CONCLUSIONS

Boron content in wood blocks containing ulexite and colemanite-based rods without ethylene glycol was considerably less than that in the blocks with DOT rods since the solubility of the minerals was much lower when compared to DOT. Generally, the highest boron contents and diffusion were seen in the DOT based rods incorporated wood blocks. Results have suggested that ulexite-based rods may be useful in presence of ethylene glycol in sapwood when wood is kept at high moisture content levels at extended periods. Ulexite rods only with ethylene glycol might be used for remedial treatments as a cost effective alternative to DOT considering boron contents above 0.10% BAE threshold value for protection against internal decay in sapwood.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the financial support from TUBITAK (The Scientific and Technological Research Council of Turkey) under 1005 – National New Ideas and Products R&D Funding Program (Project No: 116O149). Scots pine logs were obtained from Karaoğluları Forest Products, Construction, Automotive Industry and Trade Incorporated Company, Tuzla, Istanbul, Turkey. The boron compounds used were supplied from Eti Maden, Turkey. The boron rods were manufactured at Remsan Refractory Material Industries Inc., Istanbul, Turkey

REFERENCES

Birsoy R., Özbaş Ü., Activity diagrams of borates: implications on common deposits. Carbonates Evaporites 27:71-85, 2012.

Cabrera Y., Morrell J.J., Effect of wood moisture content and rod dosage on boron or fluoride movement through Douglas-fir heartwood. Forest Prod J 59(4):93- 96, 2009.

Dietz M.G., Schmidt, E.L., Borate rods as an on-site remedial treatment for control of decay in wood decks. Journal of the Minnesota Academy of Science 53(2):22-26, 1987

Fahlstrom G.B., Threshold values for wood preservatives. Forest Prod J 14:529-530, 1964

Freitag C.M., Morrell J.J., Effect 400 of glycol on movement of borate from fused borate rods. Forest Prod J 52(6):68-74, 2002

Freitag C., Morrell J.J., Development of threshold values for boron and fluoride in non-soil contact applications. Forest Prod J 55(4):97–101, 2005.

Freitag C., Morrell J.J., Love C.S., Long-term performance of fused borate rods for limiting internal decay in Douglas-fir utility poles. Holzforschung 65:429-434, 2011.

Koumbi-Mounanga T., Morris P.I., Lee M.J., Saadat N.N., Leblon B., Cooper P.A., Prediction and evaluation of borate distributiontin Eastern black spruce (*Picea mariana* var. mariana) wood products. Wood Sci Technol 49:457-473,2015

Lebow S.T., Lebow P.K., Halverson S.A., Penetration of boron from topically applied borate solutions. Forest Prod J 60(1):13–22, 2010

Lebow S., Anthony R.W., Guide for use of wood preservatives in historic structures. General Technical Report FPL-GTR-217, Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, p 59., 2012.

Lebow P.K., Lebow S.T., Halverson S.A., Boron diffusion in surface-treated framing lumber. Forest Prod J 63(7/8):275-282, 2013.

Morrell J. J., Sexton C. M., Preston A. F., Effect of moisture content of Douglas-fir heartwood on longitudinal diffusion of boron from fused borate rods. Forest Prod. J. 40(4) 37-40, 1990

Morrell J.J., Freitag C.M., Effect of wood moisture content on diffusion of boron based biocides through Douglas-fir and western hemlock lımber. Forest Prod J 45(3):51-55, 1995.

Özdemir Z., Zorlu S., Akyıldız M., Eryılmaz F.Y., Determination of indicator plants for boron in the Kırka (Eskisehir, Turkey) boron deposit area. International J of Geosciences 5(1):77-84, 2014.

Ra J.B., Barnes H.M., Conners T.E., Determination of boron diffusion coefficients in wood. Wood Fiber Sci 33(1):90-103, 2001.

Ra J.B., Barnes H.M., Conners T.E., Predicting boron diffusion in wood from surface sorption. Forest Prod J 52(1):67-70, 2002.

Terzi E., Kartal S.N., Gerardin P., Ibanez C.M., Yoshimura T., Biological performance of particleboard incorporated with boron minerals. J Forest Res 28(1):195-203, 2017.

US Geological Survey Minerals Yearbook, Boron [Advance Release]. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, July 2015,10 pp. Available at http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/boron/myb1-2013-boron.pdf, 2013

Williams L.H., Amburgey T.L., Integrated protection against lyctid beetle infestations. IV. Resistance of boron-treated wood (Virola spp.) to insect and fungal attack. Forest Prod J 37(2):10-17, 1987.

Borlama Süresinin İnşaat Donatısı Korozyonu Üzerine Etkisi

Tayfun Uygunoğlu[1*], Atila Gürhan Çelik[2], İbrahim Güneş[3],

[1]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Turkiye; uygunoglu@aku.edu.tr

[3]Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Giresun, Turkiye; atila.celik@giresun.edu.tr

[2]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, Turkiye; igunes@aku.edu.tr

[*]**Corresponding Author:** atila.celik@giresun.edu.tr

ÖZET

Betonarme yapıların servis ömrü ve nihai dayanımı, inşaat donatısının korozyonu nedeniyle olumsuz etkilenir. Çelik donatıların farklı tipteki korozyonuyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bununla birlikte, bor ile kaplanmış inşaat çeliğinin korozyona maruz kaldıklarında üzerindeki etkileri çok az sayıda çalışma tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmada, düşük karbonlu nervürlü donatı çeliğinin bor ile kaplanması sonrasında korozyon davranışı araştırılmıştır. Çalışmada, sabit çapta nervürlü inşaat donatısı kullanılmış olup, farklı süreler boyunca borlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Borlama sonrasında, donatı örnekleri beton içerisine yerleştirilip hızlı korozyon testine maruz bırakıldılar. Elde edilen sonuçlara göre, borlama yapılan çelik çubukların korozyon hızının ve enine kesit kaybının korunmasız inşaat demiri ile karşılaştırıldığında azaldığı görülmektedir. Ayrıca, çelik donatı çubuğundaki borlama süresi artışı ile korozyona karşı daha uzun dayanıklı hale geldiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Donatı, korozyon, koruma, borlama süresi.

ABSTRACT

The serviceability and ultimate strength of concrete elements within reinforced structures are affected negatively due to corrosion of steel bars. Many studies have been carried out on the different type of corrosion of steel bars. However, very few studies have investigated the effects of confinements on the degradation of coated steel with boron when exposed to corrosion. In the present paper, investigations were carried out to study the corrosion behavior of protected low carbon ribbed reinforcing steel with boron in concrete. The ribbed steel bars were in constant size and they were coated with boron for different durations. They were embedded into the concrete and exposed to rapid corrosion test. Weight loss method was used for estimation the corrosion rate in the current study. The results show that the corrosion rate and cross section loss of protected steel bars decreases when compared to unprotected rebars. Also, the protective boron layer on the steel rebar was higher when boriding duration is longer against to corrosion.

Keywords: Rebar, corrosion, protection, boriding duration.

GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin gelişmesi ve malzemelerden daha üstün özeliklerin beklenmesi neticesinde kullanılan malzemelerin modifiye edilmesi gündeme gelmiştir. Bu amaçla özellikle korozyona maruz kalacak malzemeler üzerinde borlama işlemi akla ilk gelen ve oldukça da etkili bir yüzey sertleştirme yöntemidir[1]. Ülkemiz dünyada en fazla bor rezervine sahip ülkeler arasında başta gelmektedir. Bor bileşikleri üstün özelliklere sahip malzemeler olduklarından birçok araştırmacı bor ve bor bileşikleri üzerine çalışmalar yapmaktadır[2]. Özellikle son yıllarda metalik malzemelerin termo-kimyasal yöntemlerle kaplanması ilgi odağı olmuştur. Borlama işlemi bu yöntemlerden biri olup diğer difüzyon esaslı yüzey işlemlerine kıyasla üstün özelliklere sahiptir. Borlama termo-kimyasal bir difüzyon işlemi olup borun yüksek sıcaklıkta çeliğe yayınımıdır. Borlama işlemi genellikle, 700-1000°C sıcaklık aralığında 1-10 saat sürelerle çeşitli borlama ortamlarında gerçekleştirilmektedir[3]. Borlama ortamı katı, sıvı gaz, pasta ve plazma olup bor kaynağı (B_4C, $Na_2B_4O_7$, H_2B_6), aktivatör (KBF4), dolgu malzemesi ve deoksidanlardan meydana gelmektedir. Burada aktivatörler tabakanın düzenli büyümesini sağlarken, dolgu ve deoksidan malzemeler işlem sıcaklığında oksijeni tutarak redükleyici bir ortam oluşturmakta ve ayrıca ortamdaki malzemelerin ana malzemeye yapışmasını önlemektedirler[4].

Katı borlama genellikle patentlerle korunan yaklaşık %5 B_4C, %5 KBF_4 ve %90 SiC içeren k arışımlar ile yapılmaktadır. Bu yöntemde toz karışım sızdırmaz bir kutuya doldurulur ve i çine numune yerleştirilir. Kutu gerekli sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta gerektiği kadar t utulur ve soğutulur [5].Sıvı borlamada boraks, borik asit ve ferro silis karışımından oluşan er imiş tuz banyosuna numune daldırılır ve bu sıcaklıkta gerekli bir süre bekletilir. Gaz ve pla zma borlamada BCl3, TMB (trimetil borat), TEB (trietil boran) ve BF3 gibi bor kaynakları ile H2 ile Ar gazları kullanılmaktadır [6]. Bu yöntemlerden sıvı borlamada erimiş tuz tab akası numune yüzeyine yapışır ve kalıntının temizlenmesi problem oluşturmaktadır. Katı borlamada numune yüzeyinin temizlenmesi gerekir. Ancak yapışma tam olmadığından numu ne yüzeyi kolaylıkla temizlenir. Gaz ve plazma borlamada malzeme yüzeyi temiz olmasına rağ men kullanılan gazların zehirli, pahalı ve patlayıcı olması dezavantajlarıdır.

Değişik ortamlarda gerçekleştirilen borlanmış metallerin yüzey karakterizasyonu ve tribolojisi üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda borlama işleminin tungsten esaslı a laşımların yüzeylerinde sertliği yüksek bir kaplama tabakası oluşturduğu ve oldukça yüksek a brasiv ve adhesiv aşınma direnci ile iyi korozyon direnci sağladığı belirtilmiştir [7]. Üs telik bu özellikleri yüksek sıcaklıklarda koruduğu gibi erozyon direncini de artırmaktadır [8] . Metallerin korozyondan korunmasına yönelik yukarıda da bahsedildiği gibi birçok çalı şma bulunduğu gibi, literatürde bor kaplanmış inşaat donatısının korozyonu üzerine de bazı ar aştırmalar yapılmıştır. Bunlardan birisi Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüs ünde tamamlanmış olan "Bor Kaplamalı Betonarme Çeliğinin Korozyona Etkisinin İncelenme si" başlıklı yüksek lisans tez çalışmasıdır [9]. Ancak bu tez çalışmasında tek bir tabaka kalı nlığında kaplanmış donatının elektriksel gerilim uygulanmadan uzun dönemli çözelti için de bekletilen beton içindeki korozyon davranışı incelenmiştir. Dolayısıyla, çalışmada fark lı sürelerde kaplanmış olan donatıların betona gömülmesi ve bu betonarme elemanlara dışar ıdan elektriksel gerilim uygulanarak hızlandırılmış korozyon uygulaması gerçekleştirilerelitera türdeki çalışmalardan farklılık içermektedir. Betonarme donatısında korozyona neden olan e n büyük etken, donatı üzerinde oluşan elektrolitik pil gibi davranmasını sağlayan gerilim nedeniyle elektron akışı olayıdır. Diğer çalışmalardan farklı olarak bu gerilim beton elemanla ra dışarıdan uygulanarak hızlandırılmış korozyon ortamı sağlanmış olunacaktır.

Borlama işlemi malzeme ve metalurji mühendisliğinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır[10] Ancak inşaat çeliklerinin borlanması durumunda beton içine gömülüyken dışarıdan gerilim u

ygulayarak hızlandırılmış korozyon davranışı net olarak ortaya konmamıştır. Bu çalışmada, li teratürdeki bu boşluğun doldurulması için deneysel çalışmalar yapılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kullanılan malzemeler ve deneyler

Çalışmada tek sınıf ve çapta (Ø14) inşaat donatı çeliği kullanılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında inşaat donatı çelikleri, uygun boyutlardaki (yaklaşık 20 mm uzunluğunda) numuneler gerekli zımparalama kademelerinden (No 120-1200) geçirilerek borlama işlemine uygun hale getirilmişlerdir. Borlama işlemi elektrikli rezistanslı kül fırını içerisinde 900 C'de 2 ve 4 saat süresince uygulanmıştır (Şekil 1). Böylece çelik donatılar üzerinde farklı kalınlıktaki tabakaların oluşması sağlanmıştır.



Şekil 1. İnşaat çeliklerinin bor kaplama işlemlerinden görünümler (a: kalıba yerleştirme; b: fırınlama)

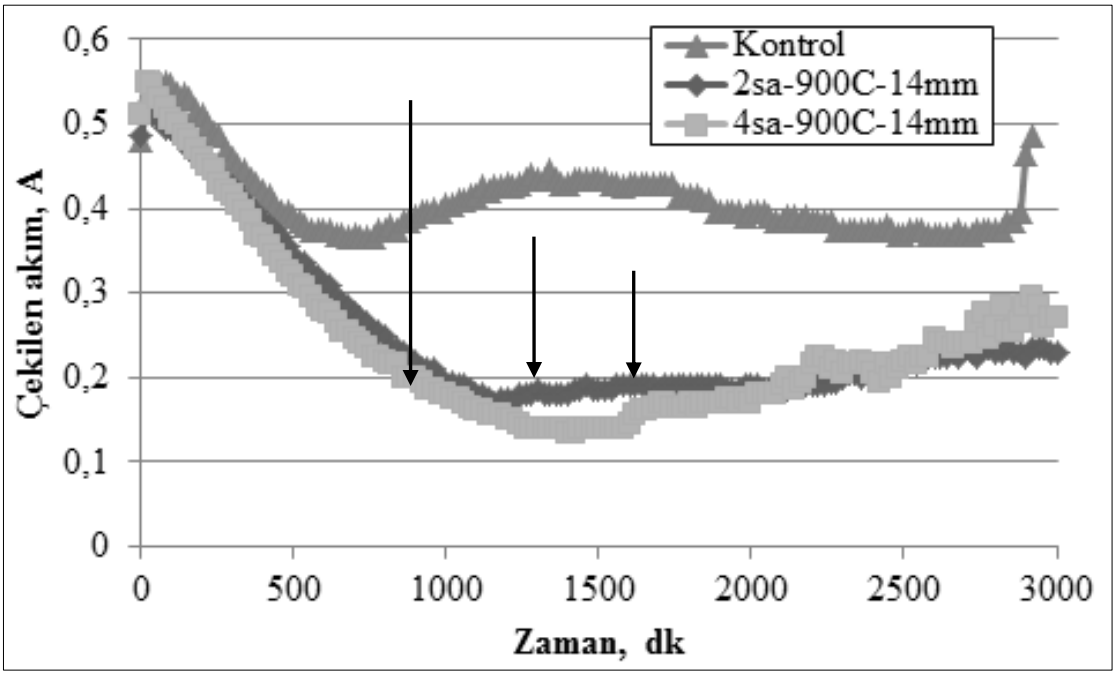
İkinci adım olarak borlanmış olan inşaat donatıları C25 sınıfta üretilmiş olan betonun içerisine beton döküm aşamasında yerleştirilmiştir. Betonlar 24 sa sonra kalıbından alınıp 28 g ün standart kürleme işlemine tabi tutulmuştur. Donatılı beton numuneler hızlandırılmış k orozyon testine tabi tutulmuştur. Bu testte, hızlandırılmış korozyon modeli olarak bilinen ka palı devre sistemi kurulmuş ve doğru akım (DC) kullanılarak oluşturulmuş bir devre ile gerçekleştirilmiştir. %4 NaCl çözeltili su (elektroliz) içerisine lolipop şeklinde ü retilmiş numuneler yerleştirilerek bu numunelerde bulunan çelik çubuklara "+" (anot), paslan maz çelik çubuklara "-" (katot) elektrik yükü uygulanarak devreden geçen akım amper (A) cinsinden ölçülmesiyle hızlandırılmış korozyon testi gerçekleştirilmiştir. Sistemden g eçen akıma göre betonların içindeki inşaat donatılarının korozyon davranışı ortaya k onmuştur.

Betonun çatlamasından sonra, çözelti pas oluşumu nedeniyle rengi kahverengiye dönüştü. A rdından örnekler setten çıkarıldı, havada kurutuldu, görsel olarak kontrol edildi ve aşınmış çe lik çubuğa erişmek için dikkatlice açık olarak ayrıldı. Aynı anda, çözeltinin sıcaklığı, voltaj değeri ile birlikte kaydedildi. Donatı çubuğunun korozyondan kaynaklanan kütle kaybı c insinden korozyon miktarı, aşağıdaki denklemle belirlenebilir (1).

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

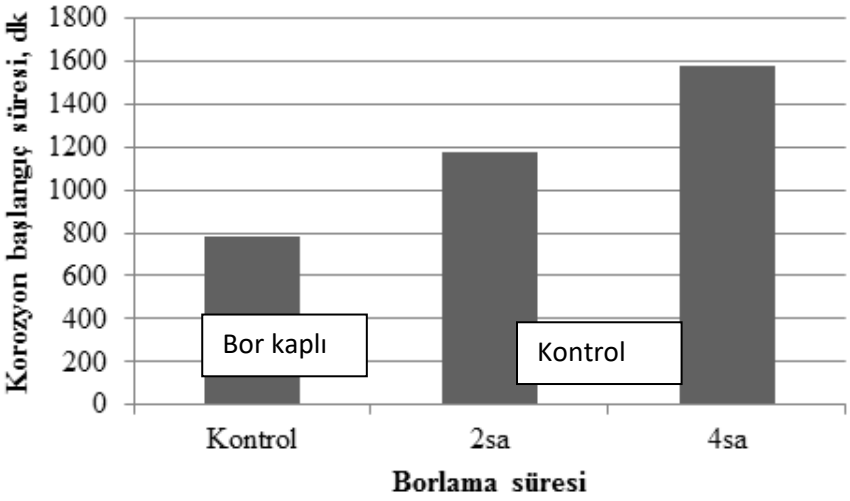
Elektriksel gerilim yöntemi ile hızlandırılmış korozyon testleri yaygın olarak kullanılmaktadır . Betondaki çelik donatı boyunca elektrik potansiyelinde bir fark olduğunda, elektro kimyasal hücre kurulur. Çelikte bir kısım anot olur ve diğer kısım (çözelti içerisindeki çelik plaka) katot olur. Sertleşmiş çimento hamurundaki elektrolitle gözenekli su şeklinde bağlanırlar. Ortam ko şulları uygun olduğunda çelik donatıların korozyona maruz kaldığı bilinmektedir [11-12]. Şek il 2, hızlı korozyon testi sırasında zamana karşı akım değerlerini göstermektedir. Elektriksel g erilim örneklere ilk kez uygulandığında, mevcut değerler düşmeye başlar. Bir süre sonra mev cut değerler minimum değere ulaşır ve kararlı hale gelir. Korozyon işleminin, akım tekrar artm aya başladığında betonun çatladığı ve korozyonun başladığı anlaşılmaktadır. Burada, akım de ğerinin artmaya başlamasının korozyon süresi beton numunelerinin kırılmasının bir gösterges idir. Borulu betonarme numunenin, kontrol numunesine göre daha düşük akım değerlerine sa hip olduğu açıkça görülmektedir. Kontrol betonlardaki çekilen akım değeri en düşük 0.35A ik en, bor kaplı donatı içeren betonlardaki çekilen en düşük akım değeri 0.18-0.15A arasındadır. Bor kaplama süresinin artışıyla birlikte betonlardan daha düşük akım geçişi olmuştur. Diğer bi r ifadeyle, çelik donatıların borla kaplanmasıyla yüzeyde oluşturulan tabaka ile iletkenlik değe rleri azalmıştır. Bu durum da korozyon sürecini uzatmaktadır.

Şekil 2. Bor kaplı donatı içeren betonlarda zamana bağlı çekilen akım değerleri



Bununla birlikte, korozyon başlama zamanı, kontrol numuneye kıyasla, bor kaplı donatı iç eren numune için daha uzundur (Şekil 3). Hatta bor kaplama süresi arttıkça korozyona başla-m a süresi de fark edilir derecede artmıştır. İnşaat çeliklerinin 2sa borlama yapılmasıyla kont- ro l betona göre 1,5 kat daha uzun zamanda korozyona uğrarken, 4sa boyunca kaplama yapıldıkl arında ise bu oran 2 katına çıkmıştır. Bunun nedeni, borit tabakalarının temel olarak, bor ato mlarının borlayıcı bileşikten metalik kafeslere, tutma süresine göre difüzyonu sonucu, inte rmetalik fazlardan (FeB, Fe2B ve CrB) oluşmasıdır [13]. Bu nedenle, metalden çözelime aka n elektron çok yavaş bir şekilde gerçekleştirilir ve donatı çubuklarının borlanması ile kor ozyon süresi artar. Dolayısıyla, normal inşaat demirinin kullanıldığı bir yapı 20 yıllık bir süre de korozyona uğradığı düşünülürse, aynı ortam şartlarında, 2sa borlama yapılmış inşaat demi rinin kullanıldığı betonarme yapı 30 yıl sonra, 4sa borlama yapılan çelikle yapılmış yapıl ar ise 40 yıl sonra korozyona maruz kalacaklardır. Korozyona uğrama süresinin artırılmasıyla yapının servis ömrü de arttırılabilecektir. Bu durum Şekil 4'te de açıkça görülebilir.

Şekil 3. İnşaat donatısına bor kaplamanın korozyon başlama süresine etkisi

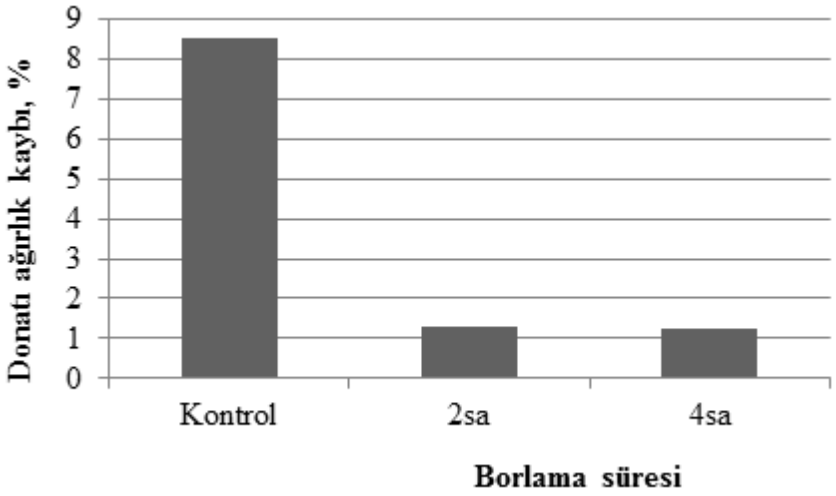


Şekil 4. İnşaat çeliğinde 2sa borlamanın korozyona etkisi



Aynı süre boyunca ve aynı hızlandırılmış koşullarda korozyona maruz bırakılan kontrol ve 2sa bor kaplı inşaat çeliğinde korozyon deneyi sonrasında görsel olarak yapılan inceleme sonu cunda bile belirgin bir şekilde fark görülmektedir. Kontrol donatılardan fazla miktarda pas ü rünü beton içerisine yayılırken, bor kaplı çelikten çok daha az pas ürünü ortaya çıkmıştır. Dola yısıyla bu durum da donatılarda ağırlık kayıpları oluşturmuştur. En fazla ağırlık kaybı kontr ol serilerinde görülürken, en az ağırlık kaybı da 4sa borlama yapılan donatılarda elde edilm

iştir. Borlama süresinin artışıyla birlikte donatılarda korozyon sonrası oluşacak ağırlık kayıp ları da en aza indirilebilmektedir.



Şekil 5. Borlamanın donatılarda korozyon sonrası ağırlık kaybına etkisi

İnşaat donatılarının borlama yapılarak betonarme yapılarda kullanılması ile korozyon sır asındaki ağırlık kayıpları da en az 8 kat daha az olacaktır. Dolayısıyla çelikteki kesit kay ıpları da en aza indirilecektir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, bor kaplı düşük karbonlu nervürlü donatı çeliğinin betonda korozyon davranışı deneysel olarak araştırılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

• Bor kaplanmış çelik donatı çubuklu betonarme numunesi, kontrol numunesine göre daha d üşük akım çekmiştir.

• Metalden çözeltiye demir iyonlarının akışı çok yavaş gerçekleşmiştir. Borlanmış d emirlerin korozyon süresi, kaplanmamış çelik demirlere göre daha uzundur. Bor kaplama sü resi 2sa olan çeliklerdeki korozyon 1,5; 4sa kaplama yapılan çeliklerinki ise 2 kat daha fazla s üre sonunda korozyona uğramıştır.

• Bor kaplı çelik inşaat demiri içeren betonda, yalın inşaat demiri ile üretilenden daha düşük korozyon pasına sahiptir. Dolayısıyla daha az ağırlık kaybı olmuştur.

• Betonarme çelik donatıların korozyon deneyi sonundaki ağırlık kaybı %8,9 olarak b elirlenmiştir. İnşaat demiri yüzeyini 2sa ve 4sa olarak borlama ile kaplayarak, ağırlık ka ybının yaklaşık %1.25 olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, genelde korozyon riski altındaki betonarme yapıların kullanım ömrü, çelik d onatı demirlerinin yüzeylerinin borlama yapılıp korunmasıyla ömürleri iki kat arttırılabilir. Borlama teknolojisi, inşaat demiri için diğer yüzey kaplamalarına alternatif olarak k ullanılabilir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmayı 18.KARIYER.209 Bilimsel Projesi kapsamında destekledikleri için Afyon Kocatepe Üniversitesi'ne teşekkür eder.

KAYNAKLAR

[19] Venkatesan P., Palaniswamy N., Rajagopal K., Corrosion performance of coated reinforcing bars embedded in concrete and exposed to natural marine environment, Progress in Organic Coatings, 2006, 56(1), 8-12.

[20] Goeuriot F.P.&Thevenot J.&Driver H., Surface treatment of steels:Boridif, a new boriding process, Thin Solid Films, 1981,78: 67-76.

[21] Sinha, A.K., Boriding, ASM Handbook, 1991, 4:437-447.

[22] Küper A., Qiao, X., Stock, H.R., Mayr, P., A novel approach to gas boronizing, Surface and Coatings Technology, (2000), C: 130, s.87-94.

[23] Yoon, J. H., Jee, Y. K., Lee, S. Y., Plasma Paste Boronizing Treatment of the Stainless Steel AISI 304, Surface and Coatings Technology, 112 (1999) 71-75.

[24] Özbek, İ. Konduk, B. A. Bindal, C. Üçışık, A.H., Characterization of Borided AISI 316 L Stainless Steel Implant, Vacuum, 65 (2002) 521 - 525.

[25] Sert H., Can A., Arıkan, H., Selçuk B., Toprak, H., Wear Behavior of Different Surface Treated Cam Spindles, Wear, 260, 1013-19, (2006).

[26] Mann B.S., boronizing of cast martenzitic chromium nickel stainless steel and its abrasion and cavitation-erosion behaviour, Wear 208 (1997) 125-131.

[27] Elyiğit, A., Bor Kaplamalı Betonarme Çeliğinin Korozyona Etkisinin İncelenmesi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 91 sayfa (2011).

[28] Martini C., Palombarini G., Poli G., Prandstraller D., Sliding and abrasive wear behaviour of boride coatings, Wear 256 (2004) 608—613.

[29] Jaffer S.J., Hansson C.M., Chloride-induced corrosion products of steel in cracked-concrete subjected to different loading conditions, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 116–125.

[30] Tang F, Chen G, Brow RK, Volz JS, Koenigstein ML. Corrosion resistance and mechanism of steel rebar coated with three types of enamel. Corr Sci 2012, 59:157–68.

[31] Venkataraman B., Sundararajan G., The High Speed Sliding Wear Behaviour of Boronized Medium Carbon Steel, Surf Coat Technol., 73, 177-184, (1995).

KOLEMANİT İÇEREN HARÇLARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Harun TANYILDIZI[1], Metehan BULUT[2], Zekeriya ARTUN[3]

[1] Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, Firat Üniversitesi

[2] Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yapı Malzemeleri ABD, Fırat Üniversitesi

[3] Muş Alparslan Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu İnşaat Bölümü, Muş Alparslan Üniversitesi

ÖZET

Türkiye dünya bor rezervlerinin %73'üne sahiptir. Kolemanit zengin bir bor çeşididir. Kolemanit kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşur. Bu çalışmada, mineral katkı olarak kolemanit kullanılarak elde edilen harcın mekanik özellikleri incelenmiştir. Kolemanit Eti Maden İşletmeleri Emet Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Mineral katkı olarak kolemanit çimento ağırlığının %0, %1, %3, %6 'ü oranında kullanılmıştır. Agreganın maksimum tane çapı (dmax) 4 mm' dir. Basınç dayanımı deneyleri için 50×50×50 mm ölçülerinde küp numuneler ve eğilme dayanımı için 40×40×160 mm olan prizma numuneler kullanılmıştır. Üretilen numuneler 20±2 ^{0}C de 28 gün su kürü uygulandıktan sonra basınç dayanımı ve eğilme dayanımlarındaki değişimler belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Harç, Kolemanit, Basınç dayanımı, Eğilme Dayanımı

GİRİŞ

Endüstrinin gelişmesiyle birlikte atık madde miktarında, yoğun bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu artışın sonucunda oluşan atık maddelerin değerlendirilmesi hususu çözümü aranan bir konu haline gelmiştir. Bu atıkların farklı sektörlerde hammadde olarak veya ikame malzemesi olarak kullanılması, üretilen çözüm yöntemlerinden biridir. Dünya bor rezervinin %73 sine sahip olan ülkemizde yılda 1.72 milyon ton bor üretimi yapılmaktadır [1]. Böylelikle bor ve bor endüstrisi atıkları bu kapsamda kullanılabilecek atıkların arasında yer almaktadır. Ülkemizde bordan elde edilen ürünler daha çok tekstil, deterjan gibi malzemelerin üretiminde kullanılmakta ve bu ürünlere ek olarak çatı kaplama, çimento katkı malzemesi olarak da değerlendirilmektedir. [2].

Kolemanit katkılı çimento üretimi ile ilgili yapılan çalışmalarda Kula ve diğ. [3], yaptıkları çalışmada kolemanit malzemesini Portland çimentosuna çimento ağırlığının %1 %3 %5 ve % 7 si kadarında eklemişlerdir. Sonuç olarak kolemanit malzemesini çimento ağırlığının %5 oranında kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Sevim [4], ise yaptığı çalışmada %3 ve %5 kolemanit içeren beton numunelerinin referans numunelerine kıyasla basınç dayanımının daha yüksek olduğunu ifade etmiştir. Elbeyli [5], çimentoda B_2O_3 miktarının artmasıyla dayanım değerlerinde düşüşe sebep olduğunu belirtmiştir. Mortazavi ve ark. [6], yaptığı çalışmada betonun uzun yıllardır yüksek enerjili fotonlara ve nötronlara karşı bir kalkan olarak kullanıldığını belirten çalışmalarında kolemanit ve galen minerallerini betonda kullanarak ekonomik, yüksek performanslı ağır beton üretmişlerdir. Demir ve diğ. [7], kolemanit içeren ağır ve normal ağırlıktaki betonların radyasyon geçişini araştırarak bu malzemenin onkoloji bölümlerinde, radyoloji bölümlerinde, nükleer reaktörlerde ve radyasyon araştırma laboratuvarlarının inşasında kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Çelik ve diğ. [8], çalışmalarında kolemanit katkılı perlitli tuğla üretmişlerdir. Bu tuğlalar nötron tutucu özelliğe sahip olmakla beraber yapılarda zati ağırlığı azaltarak enerji tasarrufu sağladığını belirtmişlerdir. Sallı Bideci ve diğ. [9], öğütülmüş kolemanit kullanılarak üretilen hafif betonun agregalarının çimento ve kolemanit kaplaması sayesinde betonun sıcaklık etkisinde dayanımının daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Beycioğlu ve diğ. [10], yaptıkları çalışmada hafif agrega kaplamasında öğütülmüş kolemanit kullanılmasıyla elde edilen hafif betonun

donatı ile aderans performansını olumlu yönde etki ettiğini belirtmişlerdir. Demir ve diğ. [11], yaptıkları çalışmada ağılıkça %50 oranında kolemanit ve pomza karışımını 900 °C de pişirilmesiyle boşluk oranı yüksek, hafif bir malzeme üretilebileceğini ortaya koymuşlardır. Binici ve diğ. [12], yaptığı çalışmada kolemanit, barit, pomza ve cüruf kullanarak donatı yüzeyini kaplama malzemesi olarak kullanarak donatıyı korozyona maruz bırakmışlardır. Araştırmalarının sonucunda donatı korozyonu için en iyi kaplama malzemesinin kolemanit olduğunu gözlemlemişlerdir. Erdoğmuş ve diğ. [13], yaptıkları çalışmada Karabük cürufunun ve kolemaniti belirli oranlarla Portland çimentosuna ikame edilerek, kolemanit miktarının artmasıyla priz başlama sürelerinde standartlara uymayan değerlerler gözlemlemişleridir. Yaptıkları çalışmada, %7 ve %10 kolemanit içeren numunelerde priz başlama sürelerinde hızlı bir düşüşün meydana geldiği gözlemlemişlerdir.

Bu çalışmada ise mineral katkı olarak kolemanit kullanılıp çimento ağırlığının %0, %1, %3, %6 'ü oranında kullanılarak çimento harcının mekanik özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMA

Malzeme

Bu çalışmada kullanılan çimento Elazığ Seza Çimento fabrikasından temin edilmiştir. Kullanılan çimento TS EN 197-1-CEM 42/ R sınıfında ve özgül ağırlığı 3.10 gr/cm^3 ' tür [14]. Agrega ise TS EN 196-1'e uygun dere agregası olup maksimum tane çapı 4 mm ve özgül ağırlığı 2.73 gr/cm^3 ' tür. Puzolanik malzeme olarak kolemanit kullanılmıştır. Kolemanit ise Eti Maden Emet Bor İşletme Müdürlüğünden öğütülmüş olarak temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan kolemanitin ve çimentonun kimyasal analizi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. CEM I 42.5 R çimentosu ile kolemanitin kimyasal analizi

Madde %	CEM I 42.5/R	Kolemanit
B_2O_3	-	13.67
SiO_2	18.99	30.56
Al_2O_3	4.66	6.51
Fe_2O_3	3.75	3.83
CaO	63.44	13.35
MgO	1.48	9.00
Na_2O	0.28	0.04
Özgül Ağırlık (g/cm^3)	3.10	2.50
Özgül Yüzey (cm^2/g)	4169	1020

Numunelerin Hazırlanması

Harç numunelerin mekanik dayanımların belirlenmesi için basınç ve eğilme dayanımı deneyleri yapılmıştır. Deneylerde kolemanit çimento ağırlığının % 0, % 1, % 3 ve % 6 oranında kullanılmıştır**.** Numunelerinde Su/Çimento oranı 0,65 ve çimento dozajı ise 400 kg/m^3 olarak seçilmiştir. Hazırlanan numunelerin karşım oranları Tablo 2' de verilmiştir. Deneylerde kimyasal akışkanlaştırıcı kullanılmamıştır. Basınç dayanımı deneyi için 50×50×50 mm ölçülerindeki küp numuneler, eğilme dayanımı deneyi için ise 40×40×160 mm boyutundaki prizma numuneler üretilmiştir. Hazırlanan karışım kalıplara döküldükten sonra 1 gün bekletilip, kalıplar söküldükten sonra numuneler 20±2 ^{0}C de 28 gün kür uygulanmıştır.

Tablo 2. Malzemelerin Karışım Oranları

Malzeme	Çimento (kg/m^3)	Kolemanit (kg/m^3)	Kum (kg/m^3)	Su (kg/m^3)
K-0	400	0	1640.6	260
K-1	396	4	1639.8	260
K-3	388	12	1638.1	260
K-6	376	24	1635.6	260

Uygulanan Deneyler

Basınç Dayanım Deneyi

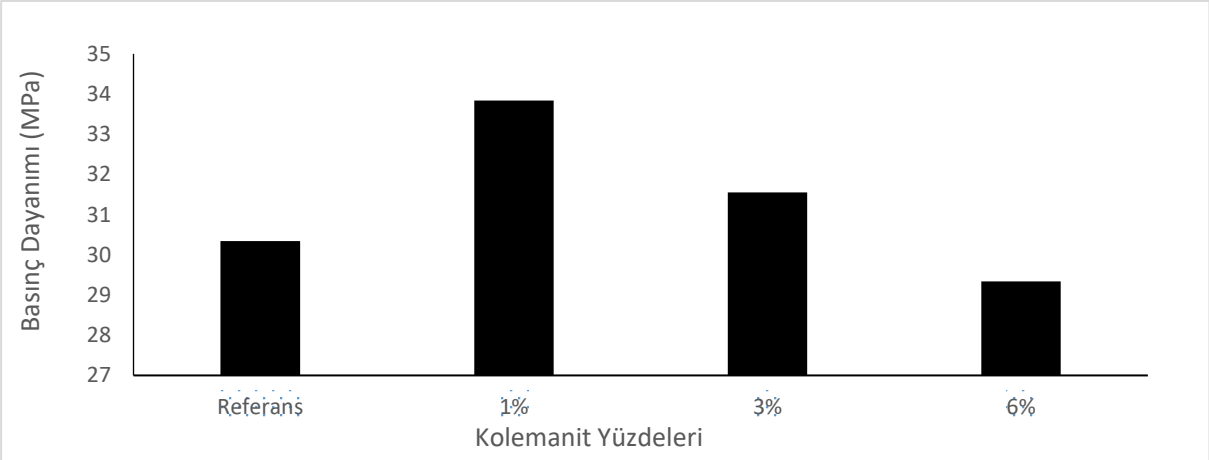
Numunelerinin basınç dayanımı için her seride 3 adet olmak üzere 50×50×50 mm ölçülerindeki küp numuneleri üzerinde uygulanmıştır. Basınç dayanım deneyi TS EN 196-1'e uygun olarak yapılmıştır [15]. Numunelere 3000 kN yükleme kapasitesine sahip preste kırılarak dayanım değerleri elde edilmiştir.

Eğilme Dayanımı Deneyi

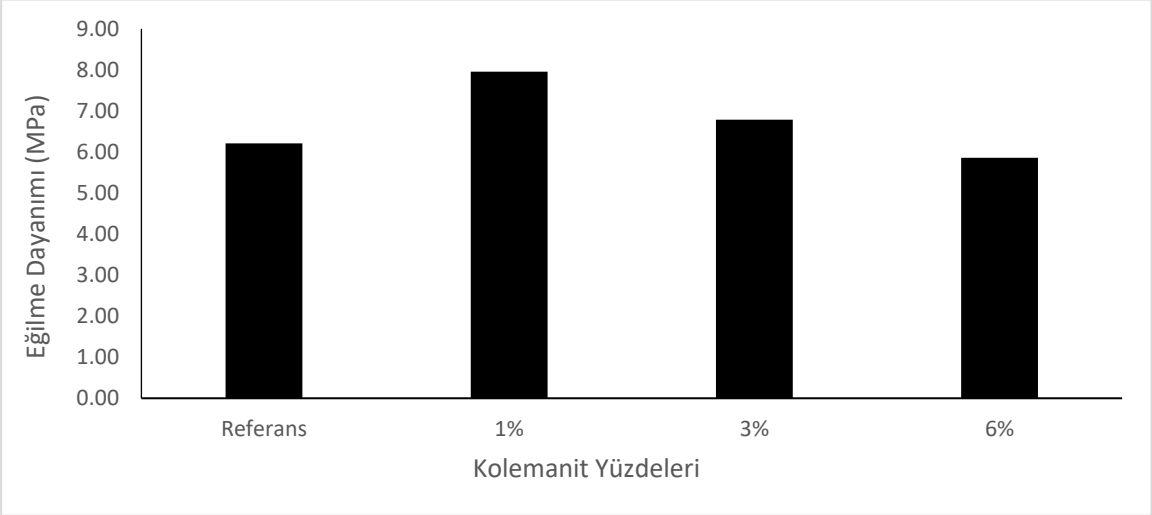
Numunelerin eğilme deneyi için her seride 3 adet olmak üzere 40×40×160 mm lik prizmatik numuneler kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney TS EN 196-1'e uygun olarak eğilme deneyi yapılmıştır.

DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada basınç dayanımı deneyi için her seri için 3 adet, toplamda ise 12 adet 50×50×50 mm boyutlarında küp numunesi ile eğilme dayanımı deneyi için her seri için 3 adet, toplamda ise 12 adet 40×40×160 mm lik prizmatik numuneler üretilmiştir. Hazırlanan numuneler 28 gün kür edildikten sonra basınç dayanımı ve eğilme dayanımı deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 1 ve Şekil 2' de verilmiştir.



Şekil 1. Harç numunelerinin basınç dayanımları grafiği



Şekil 2. Harç numunelerinin eğilme dayanımları grafiği

Numunelerin basınç dayanım değerleri K-0 numunesinin 30.34 MPa, K-1 numunesinin 33.84 MPa, K-3 numunesinin 31.55 MPa ve K-6 numunesinin ise 29.34 MPa olarak bulunmuştur. Eğilme dayanımları ise K-0 için 6.21 MPa, K-1 için 7.96 MPa K-3 için 6.79 MPa ve K-6 için 5.86 MPa olarak bulunmuştur. Numunelerin referans numunesine kıyasla basınç dayanımındaki değişim K-1 numunesinde % 11.54 artış göstermiştir. K-3 numunesinde % 3.98 artış, K-6 numunesin de ise % 3.30 azalış göstermiştir. Numunelerin referans numunesine kıyasla eğilme dayanımlarındaki değişim ise K-1 numunesinde % 28.18 artış, K-3 numunesinde % 9.34 artış, K-6 numunesinde ise % 5.64 azalış gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara benzer olarak Targan ve diğ. [16], dayanımdaki bu artışa kolemanit atığının sebep olduğunu söylemişlerdir. Kolemanitin etrenjit yapının içerisine dahil olabileceği ve böylelikle dayanımın artmasına sebep olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada basınç dayanımı ve eğilme dayanımı numunelerinde en iyi dayanımların % 1 kolemanit içeren numunelerin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Olgun ve diğ. [17], yaptıkları çalışmada kolemanit içeren harç numunelerinin SEM görüntülerini analiz etmiş ve kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında elde edilen malzemenin daha yoğun bir mikro yapı gösterdiğini öne sürerek kolemanit içeren numunelerin basınç dayanımlarındaki artışı bu şekilde açıklamıştır. Öztürk [18], kolemanit katkılı harç numunelerini ve normal portland çimentosuyla üretilmiş harç numunelerinin basınç dayanımını inceleyerek % 1 oranında kolemanit içeren numunenin en iyi basınç dayanımına sahip olduğunu belirtmiştir, ancak numunelerdeki kolemanit miktarı arttıkça dayanım değerlerinde düşüş meydana geldiğini bulmuştur. Bu çalışmada da literatürdeki sonuçlara benzer olarak % 1 kolemanit katkılı harçların basınç dayanımı yüksek bulunmuştur. Yine bir başka çalışmada ise Bideci ve diğ. [19], yaptıkları çalışmada mineral katkı olarak kolemanit kullanılarak elde edilen harç numunelerinde kolemanit miktarının artmasıyla basınç dayanımında bir azalma meydana gelmiştir. Mutuk ve diğ. [20], yaptıkları çalışmada kolemanit ile pirinç kabuğu külünü birlikte kullanılmıştır. Basınç dayanım sonuçlarına göre kolemanit miktarındaki artış ile basınç dayanımlarında bir azalma meydana gelmiştir. Araştırmada gözlenen eğilme dayanımı değerlerindeki artışa benzer olarak Apagyi ve Csetenyi [21], yaptıkları çalışmada çimentonun hidratasyonu sırasında potasyumun boratlar ve kalsiyum hidroksit ile reaksiyona girmesi ile moleküller arasındaki bağları güçlendirdiğini ve bunun sonucunda eğilme dayanımını arttırdığını belirtmiştir. Bu çalışmada da % 1 kolemanit katkılı numunelerinin eğilme dayanımı değerlerindeki artış basınç dayanımlarına göre daha fazla olmuştur.

SONUÇ

Bu çalışmada, mineral katkı olarak kolemanit kullanılarak elde edilen harcın mekanik özellikleri incelenmiştir. Mineral katkı olarak kolemanit çimento ağırlığının % 0, % 1, % 3 % 6'ü oranında kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

Harç numunelerinde basınç dayanımı değerlerine bakılacak olursa en yüksek basınç dayanımı değeri K-1 numunesinde ölçülmüş olup bu değer, referans (K-0) numunesine kıyasla % 11.54 daha yüksektir. En düşük basınç dayanımı değeri ise K-3 numunesinde elde edilmiştir.

Eğilme dayanımlarına bakıldığında ise basınç dayanımına benzer olarak en yüksek eğilme dayanımının, referans numunesine (K-0) kıyasla % 28.18 daha yüksek olan K-1 numunesinde ölçüldüğü, en düşük eğilme dayanım değeri ise K-3 numunesinde elde edilmiştir.

Bu sonuçlara bakılarak harç numunelerinde kolemanitin mineral katkı malzemesi olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

REFERANSLAR

1 Özdemir, M., & Öztürk, N.U. (2003). Utilization of clay wastes containing boron as cement additives. Cement and. Concrete Research 33, 1659-1661.

2 Bilgiç, M., Dayık, M. (2013). Borun Özellikleri ve Tekstil Endüstrisinde Kullanımıyla Sağladığı Avantajlar. Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi. Cilt: 7. No: 2. 27-37.

3 I. Kula, A. Olgun, Y. Erdogan, V. Sevinc, Effects of colemanite waste, coal bottom ash and fly ash on the properties of cement, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 491 – 494.

4 Sevim UK (2011) Colemanite Ore Waste Concrete with Low Shrinkage and High Split Tensile Strength. Material And Structures 44:187–193.

5 Elbeyli,İ.Y. Utilization of Industrial Borax Wastes (BW) for Portland Cement Production Turkish J. Eng. Env. Sci. 28 (2004) , 281 – 287.

6 S. M. J. Mortazavi , M. A. Mosleh-Shirazi , P. Roshan-Shomal , N. Raadpey, M. Baradaran-Ghahfarokhi Hıgh-Performance Heavy Concrete as a Multı-Purpose Shıeld Radiation Protection Dosimetry (2010), Vol. 142, No. 2–4, 120–124.

7 Demir F, Budak G, Sahin R, Karabulut A, Oltulu M, Şerifoğlu K ,Un A (2010).Radiation transmission of heavyweight and normal –weight concretes containing colemanite for 6MV and 18MV X-rays using linear accelerator. Ann Nucl Energy 37:339–344.

8 Çelik, A.G., Depci, T., Kılıç, A.M. (2014). New Lightweight Colemanite-Added Perlite Brick and Comparison of Its Physicomechanical Properties With Other Commercial Lightweight Materials. Construction and Building Materials, 62, 59-66.

9 Sallı Bideci, Ö., Bideci A., Oymael, S., Gültekin A.H., Yıldırım, H. (2015). Permeability Features of Concretes Produced with Aggregates Coated with Colemanite. Computers and Concrete, 15, 5, 833-845.

10 Beycioğlu, A., Arslan, M.E., Sallı Bideci, Ö., Bideci A., Emiroğlu, M. (2015). Bond Behavior of Lightweight Concretes Containing Coated Pumice Aggregate: Hinged Beam Approach. Computers and Concrete, 16, 6, 911-920

11 Demir, İ., Orhan, M. (2002). Bor Atıklarının Yapı Malzemesi Üretiminde Değerlendirilmesi. I. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 235-239.

12 Binici, H., Aksogan., Durgun, M.Y., (2012). Corrosion of Basaltic Pumice, Colemanite, Barite, and Blast Furnace Slag Coated Rebars in Concretes.Construction and Building Materials.37,629-637.

13 Erdoğmuş, E, Yılmaz B., Erdoğan Y., Avcıata, U. Sodyum Karbonat'm Kolemanit Konsantratör Atığı +Karabük Cürufu Katkılı Portland Çimentosunun Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi U.Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004 Eskişehir Türkiye.

14 TS EN 197–1, 2002. Çimento- Bölüm 1: Genel Çimentolar- Bileşim, Özellikler ve Uygunluk Kriterleri, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

15 TS EN 196-1, Çimento deney metotları-Bölüm1: Dayanım tayini, Mart 2002, TSE, Ankara.

16 Targan Ş, Olgun A, Erdoğan Y, Sevinç V. 2003. İnfluence of Natural Pozzzolan, Colemanite Ore Waste, Bottom Ash and Fly Ash on the Properties of Portland Cement, Cement and Concrete Research, Cilt. 33, s.1175-1182.

17 Olgun A, Kavas T, Erdog˘an Y, Once G (2007) Physicochemical characteristics of chemically activated cement containing boron. Build Environ 42:2384–2395

18 Özdemir, M., Öztürk, UN.,(2003). Utilization of Clay Wastes Containing Boron as Cement Additives. Cem Concr Res 33:1659–1661.

19 Sallı Bideci, Ö., Bideci, A., (2018). Öğütülmüş Kolemanit Katkısının Çimento Harçlarına Etkisi. Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi 30(1), 133-138.

20 Mutuk T, Mesci B. 2014. Analysis of Mechanical Properties of Cement Containing Boron Waste and Rice Husk Ash Using Full Factorial Design, Journal of Cleaner Production, Cilt. 69, s.128-132.

21 Apagyi Z, Csetenyi LJ (2001) Phase equilibrium study in the CaO-K2O-B2O3-H2O system at 25C. Cem Concr Res 31:1087–1091.

KOLEMANİT KATKILI BETONUN BASINÇ DAYANIMININ VE ULTRASONİK DALGA YAYILMA HIZININ İNCELENMESİ

Harun TANYILDIZI[1], Zekeriya ARTUN[2],Metehan BULUT[3]

[1]Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü, Fırat Üniversitesi

[2]Muş Alparslan Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu İnşaat Bölümü, Muş Alparslan Üniversitesi

[3] Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yapı Malzemeleri ABD, Fırat Üniversitesi

ÖZET

Türkiye dünya bor rezervlerinin %73'üne sahiptir. Türkiye'de Eskişehir – Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir Bigadiç, Bursa-Kestelek'te bor rezervleri bulunmaktadır. Kolemanit zengin bir bor çeşididir. Kolemanitin kimyasal formülü $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ dir. Bor bileşikleri içinde en yaygın olan bulunanı kolemanittir. Bu çalışmada, mineral katkı olarak kolemanit kullanılarak elde edilen betonun mekanik özellikleri incelenmiştir. Kolemanit Eti Maden İşletmeleri Emet Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Mineral katkı olarak kolemanit çimento ağırlığının %0, %1, %2, %3, %4 'ü oranında kullanılmıştır. Agreganın maksimum tane çapı (dmax) 16 mm'dir. Çimento dozajı olarak 400kg/m^3 seçilmiştir. Basınç dayanımı deneyleri için 100×100×100 mm ölçülerinde küp numuneler hazırlanmıştır. Üretilen numuneler standart kür olan 20±2 ^{0}C de 28 gün su küründe bekletilmişlerdir. Daha sonra numuneler tahribatsız yöntem olarak bilinen ultrasonik dalga hızları (UPV) belirlenmiştir. UPV' si belirlenen numunelerin basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Beton, Kolemanit, Ultrasonik dalga hızı, Basınç dayanımı,

GİRİŞ

Türkiye dünya bor rezervlerinin % 72'sine sahiptir. Türkiye dışındaki ülkelerde bor rezervinin ömrü 50 yıl iken, ülkemizdeki bor rezervi dünyanın 450-500 yıllık ihtiyacını karşılayabilecek durumdadır. Eti holding A.Ş. bünyesinde ülkemizdeki kamulaştırılmış bor madeni alanı 1 milyon 700 bin hektardır. Türkiye yaklaşık 2,5 milyar tonluk bor rezervleri ile dünyada açık ara birinci sıradadır. Bor madenin bilgisayar, iletişim ve uzay teknolojileri gibi yüksek teknolojiler için gerekli olması, deterjanlara temizleyici özellik vermesi, kumaşlara tutuşmaz özellik katması ve yüksek ısıya dayanıklı olması teknolojik açıdan üstünlüğüdür. Bunların yanı sıra geleceğin yakıtı olarak düşünülen bor stratejik bir değere sahiptir. [1]

Beton, uzun yıllardır çok geniş bir kullanım alanına sahip ve çok fazla uygulamaları olan bir yapı malzemesidir. Çimento, beton yapımında kullanılan ve zamanla çok fazla gelişmeye devam eden temel bir bağlayıcı malzemedir. Klasik beton, çimento hamuru içerisinde dağılmış agregaların bulunduğu kompozit bir malzemedir. Modern betonda yine çimento hamuru ve agregaya ek olarak fiberlerin, mineral ve kimyasal katkıların olduğu kompozit bir malzemedir [2]. İnşaat malzemelerinde bor madeninin kullanımı konusunda yapılan bazı çalışmalarda; Volkman ve ark. [3], bor katkılı betonların betonda basınç dayanımının ve sertleşmenin uzun

zaman aldığı bilindiğini ve ince kolemanit mineralinin çözünmesiyle betonun sertleşme özelliklerine tesir ettiğini açıklamışlardır. Betonun fiziksel özelliklerine kolemanit katkısının etkisini inceleyen Yalçın [4], yaptığı çalışmada, çimentodaki %5'ten fazla kolemanitin priz süresini ve dayanımı standardın dışına ittiğini, çimentodaki %2 kolemanit katkısının priz süresini uzattığını ve %28'e varan basınç dayanımında azalmaya neden olduğunu ifade etmiştir. Kula ve ark.[5], kolemanit katkılı çimento üretimi ile ilgili yapılan çalışmada kolemanit malzemesini Portland çimentosuna çimento ağırlığının %1 %3 %5 ve % 7 si kadarında eklemişlerdir. Sonuç olarak kolemanit malzemesini çimento ağırlığının %5 oranında kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Sevim [6], %3 ve %5 kolemanit içeren beton ile yaptığı çalışmada kolemanit numunelerinin referans numunelerine kıyasla basınç dayanımının daha yüksek olduğunu ifade etmiştir. Çelik ve ark.[7], düşük yoğunluklu, yüksek mukavemetli bir ısı ve ses yalıtımlı nötron koruyucu kolemanit katkılı perlitli tuğla üretmiştir. Başka bir çalışmada hafif agrega kaplamasında öğütülmüş kolemanit kullanan Sallı Bideci ve ark. [8], hafif beton üretiminde çimento kolemanit karışımının, hızlı klorür geçirimliliğine yararlı katkı sunduğunu gözlemlemişlerdir. Hafif beton üretilirken pomza agregaların, çimento kolemanit karışımı ile kaplanması yüksek sıcaklığın zararlı etkisinin daha aza indirdiğini [9] ve hafif beton ile donatı arasındaki aderansın iyileştirdiğini [10] açıklamışlardır. Binici ve ark.[11], yaptığı başka bir çalışmada 7 günlük basınç dayanımı referans harç numunelerinde en yüksek değeri ve en düşük basınç dayanımı ise kolemanit oranı en yüksek, hidratasyon süresi uzun olan numune vermiştir. Bir başka deyişle kolemanit katlısı erken yaş dayanımını azaltmıştır. Çalışmanın devamında 7 günlük harç numunelerinden referans numunesi en yüksek eğilme dayanımını ve kolemanitin % 0,75 oranında kullanıldığı numuneler ise en düşük eğilme dayanımını vermiştir. Gencel ve ark. [12] yaptıkları farklı bir çalışmada, agrega olarak kullanılan kolemanitin betonun katılaşma süresini yavaşlattığını, işlenebilirlik ve dayanım için %30 oranında kolemanit agregasının kabul edilebildiğini kaydettiler. Yaltay ve ark. [13] pomza agregası ve kolemanit katkılı hafif beton ile yaptıkları çalışmada 800 ^{o}C sıcaklık sonrasında dahi mukavemetini tamamen kaybetmediğini belirtmişlerdir. Ülkedeki ekonomiye daha fazla katkı sağlamak için, kolemanit pazarının büyümesini beklemek yerine yeni kolemanit ürünleri ve yeni kullanım alanlarının bulunması yönünde faaliyetler de sürdürülmelidir[14].

Bu çalışmada ise mineral katkı olarak kolemanit çimento ağırlığının %0, %1, %2, %3, %4 'ü oranında kullanılmıştır. Numunelerin basınç dayanımı ve tahribatsız yöntem olarak bilinen ultrasonik dalga hızları (UPV) belirlenmiştir.

MALZEMELER

Çimento

Deneylerde kullanılan çimento, SYCS İnşaat ve Çimento A.Ş. Fabrikasından temin edilmiş olup CEM I 42,5 R sınıfına giren ve özgül ağırlığı 3.10 gr/cm^3 çimentodur. Tablo 1' de, çimentonun kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. Çimentonun Kimyasal Özellikleri

	%
SiO_2	18.99
Al_2O_3	4.66
Fe_2O_3	3.75
CaO	63.44
MgO	1.48
SO_3	3.24
Özgül Ağırlık(gr/cm^3)	3.1

Kolemanit

Deneylerde kullanılan öğütülmüş kolemanit Eti Maden İşletmeleri Emet Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiş olup kimyasal formülü $2CaO.3B_2O_3.5H_2$ dir. Mineral katkı olarak kolemanit çimento ağırlığının %0, %1, %2, %3, %4 'ü oranında yer değiştirilerek kullanılmıştır. Kolemanitin özgül ağırlığı 2.50 gr/cm^{3}tür. Tablo 2'de öğütülmüş kolemanitin ortalama fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.Kolemanitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

	Yüzde değerler (%)
B_2O_3	42.94
SiO_2	5.50
Al_2O_3	0.73
Fe_2O_3	0.39
CaO	23.48
MgO	2.99
SrO	1.50
SO_4	0.86
Na_2O	0.03
As_2O_3 ppm	1094
K_2O	0.40
-150µM	Min 82.00
Nem	Max 1.00

Agrega

Deneylerde kullanılan agrega dere agregası olup, maksimum tane çapı d_{max} =16 mm'dir. İnce agreganın birim ağırlığı =2.73 gr/cm^3 ve kaba agreganın birim ağırlığı=2.67 gr/cm^{3}tür

DENEYSEL ÇALIŞMA

Numunelerin Hazırlanması

Dere agregası kullanılarak kolemanit içeren beton numuneler üretilmiştir. Tüm beton serilerinde d_{max}=16mm çapına sahip agrega kullanılmış olup, çimento dozajı 400 kg/m^3 olarak seçilmiştir. Puzolanik katkı maddesi olarak kullanılan kolemanit, portland çimentosu ile ağırlık olarak %0, %1, %2, %3, %4 oranında yer değiştirilerek karışımlar hazırlanmıştır. Tablo 3'de beton karışım oranları verilmiştir.

Tablo 3. Beton Karışım Oranları

Beton karışımı	Çimento (kg/m^3)	Kolemanit (kg/m^3)	Su(kg/m^3)	İnce Agrega (kg/m^3)	Kaba Agrega (kg/m^3)
K0	400	-	232	858.54	839.67
K1	396	4	232	858.12	839.26
K2	392	8	232	857.68	838.83
K3	388	12	232	857.27	838.43
K4	384	16	232	856.85	838.02

Ultrasonik ses geçirgenliği ve basınç dayanımı deneyleri için 100×100×100 mm ölçülerindeki küp numuneler kullanılmıştır. Hazırlanan karışımlar, numune kalıplarına 3 aşamada 25' er kez şişlenerek yerleştirilmiştir. Daha sonra, 1 gün beklenerek kalıplardan çıkartılan numuneler standart kür olan 20±2 ºC de 28 gün su küründe bekletilmiştir.

Uygulanan deneyler

Ultrasonik ses geçirgenlik deneyi

Basınç dayanımı ve yoğunluk arasındaki ilişkiyi incelemek için ultrasonik test cihazı ile betonun içerisine gönderilen ses üstü dalgaların betonun bir yüzeyinden diğer yüzüne geçme süresi ölçülerek, dalga hızı hesaplanmaktadır. [15].

Beton numunenin iki yüzeyi arasında ses üstü dalganın geçme süresi ölçüldükten sonra, dalga hızı aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır.

$$V = \frac{S}{t} \times 10^3 \qquad (1)$$

Burada;

V = Ses üstü dalga hızı (km/sn),

S =Numunenin ses üstü dalga gönderilen yüzeyi ile dalganın alındığı yüzeyi arasındaki mesafe (metre),

t =Ses üstü dalganın gönderilmiş olduğu beton yüzeyinden, alındığı diğer yüzeye kadar geçen zaman (mikro saniye) [15,16].

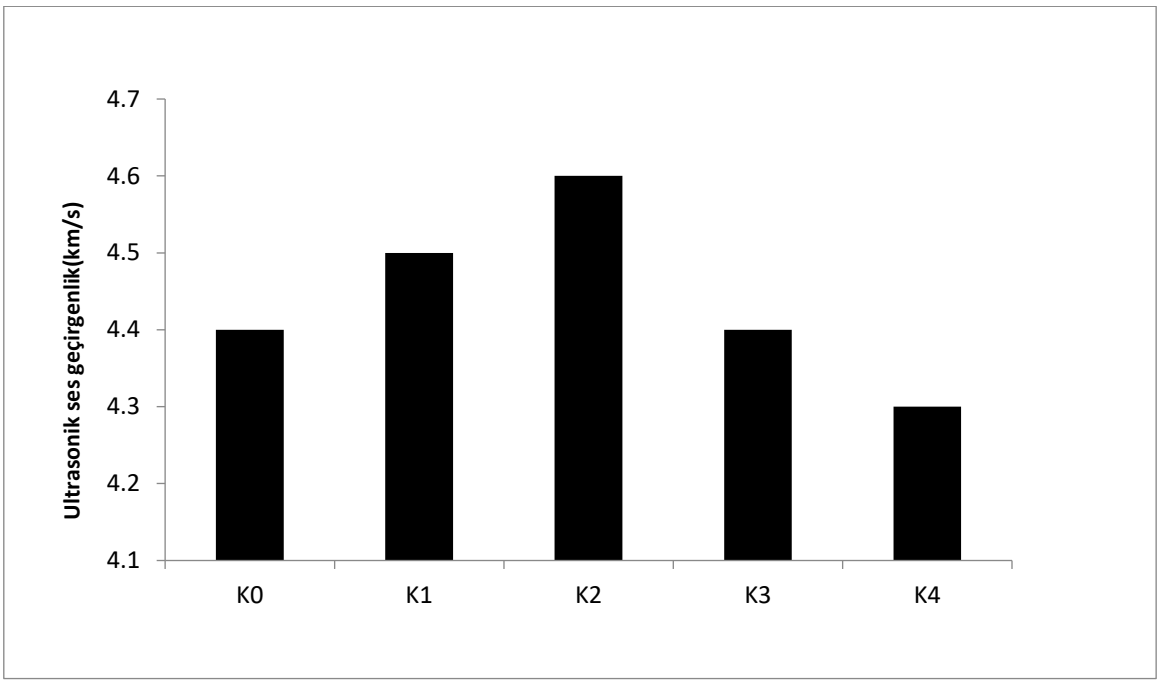
Basınç dayanımı deneyi

Basınç dayanım deneyi için 3'er adet 100×100×100 mm ölçülerindeki küp numuneler hazırlanmıştır. Basınç dayanım deneyi TS EN 12390–3' e göre yapılmıştır [17]. 28 gün kür uygulanan numuneler 3000 kN yükleme kapasitesine sahip otomatik kontrollü pres makinası ile basınç dayanım değerleri bulunmuştur.

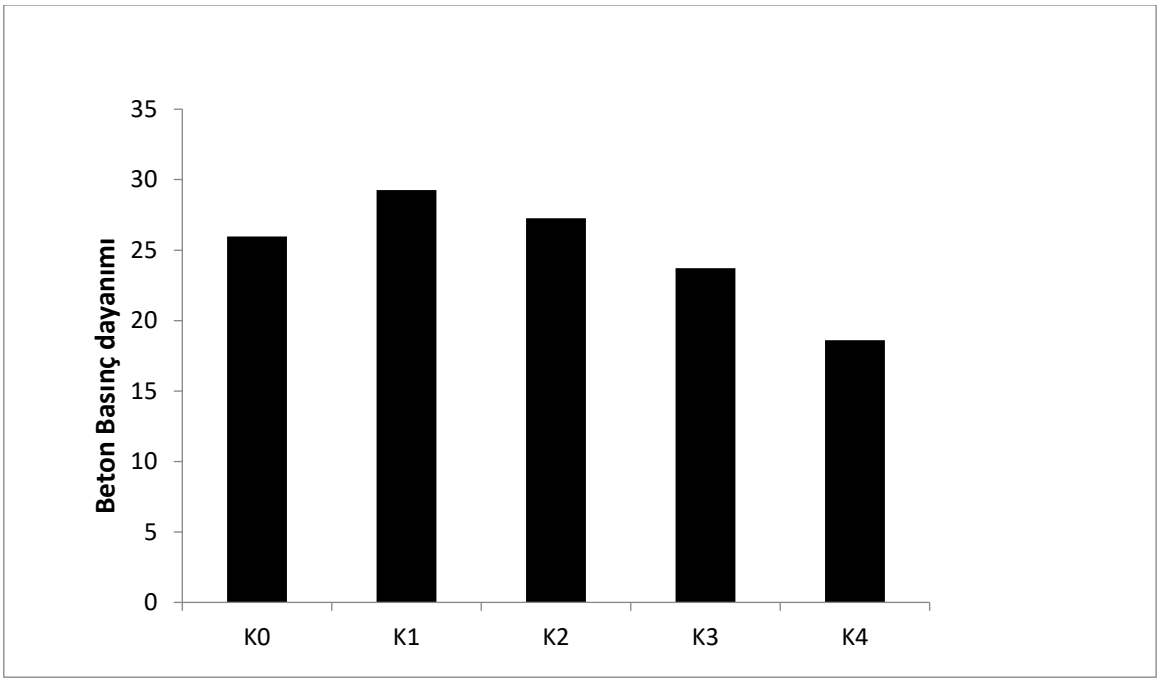
DENEYLERİN SONUÇLARI ve TARTIŞILMASI

Bu çalışmada, ultrasonik ses geçirgenliği ve basınç dayanımı deneyleri için her bir karışım için 3'er adet 100x100x100 mm boyutlarında küp numune hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler standart kür olan 20±2 ºC de 28 gün su küründe bekletilmişlerdir. Numuneler kür edildikten sonra, ultrasonik ses geçirgenliği ve basınç dayanımı deneyleri yapılmıştır. Ultrasonik ses geçirgenliği ve beton basınç dayanımları her bir karışım için hazırlanan 3 numunenin ortalaması

alınarak bulunmuştur. Hazırlanan beton serilerinin ultrasonik ses geçirgenlik hızları Şekil 1'de, verilmiştir. Basınç dayanımı değişimleri ise Şekil 2 'de verilmiştir.



Şekil 1. Numunelerin ultrasonik ses geçirgenlik hızı grafiği



Şekil 2. Numunelerin basınç dayanımı grafiği

Şekil 1' de verilen Ultrasonik ses geçirgenliği değerleri incelendiğinde, ultrasonik ses hızı değerleri K0 numunesinin 4.44 km/sn, K1 numunesinin 4.48 km/sn, K2 numunesinin 4.56 km/sn, K3 numunesinin 4.36 km/sn, K4 numunesinin ise 4.29 km/sn, olarak bulunmuştur. K0 numunesi ile K1 ve K2 numunelerinin ultrasonik ses hızları karşılaştırıldığında sırasıyla % 0.9 ve % 2.7'lik bir artış gözlemlenmiştir. Aynı şekilde K0 numunesi ile K3 ve K4 numunelerinin

ultrasonik ses hızları da karşılaştırıldığında sırasıyla %1.8 ve %3.4'lük bir azalma gözlemlenmiştir. Ultrasonik ses geçirgenliği deneyinden elde edilen sonuçlara göre K1 ve K2 kolemanit minerali içeren beton numunelerin K0 betonundan ultrasonik ses hızı açışından daha yüksek hıza sahip olduğu anlaşılmıştır. Bunun nedeni kolemanitin betonun kılcal boşluklarını azalması ile açıklanabilir [15].

Şekil 2' de verilen basınç dayanımı değerleri incelendiğinde, basınç dayanım değerleri K0 numunesinin 25.97 MPa, K1 numunesinin 29.25 MPa, K2 numunesinin 27.6 MPa, K3 numunesinin 23.71 MPa, K4 numunesinin ise 18.6 MPa, olarak bulunmuştur. K0 numunesi ile K1 ve K2 numunelerinin basınç dayanımı karşılaştırıldığında sırasıyla %12.6 ve % 4.9'luk bir artışı bulunmuştur. Aynı şekilde K0 numunesi ile K3 ve K4 numunelerinin basınç dayanımı karşılaştırıldığında sırasıyla %8.7 ve %28.4'lük bir düşüş bulunmuştur. Targan ve ark. [18], % 1 ve %2 kolemanit içeren beton numunelerin basınç dayanımındaki artışın kolemanitin puzolanik etkisinden olduğunu söylemişlerdir. Bu çalışmada kolemanit içeren numunelerden K1ve K2 numunelerinin basınç dayanımı en yüksek olan numuneler olduğu gözlemlenmiştir. Bideci ve ark.[19], yaptıkları çalışmada mineral katkı olarak kolemanit % 0, % 1, % 3, % 5 % 7 oranlarında kullanılarak elde edilen harç numunelerinde kolemanit miktarının artmasıyla bütün serilerde basınç dayanımında bir azalma meydana gelmiştir. Olgun ve ark.[20], yaptıkları SEM görüntülemesi çalışmasında kontrol numunesi ve kolemanit içeren harç numuneleri incelenmiş artış sebebinin harç numunesinin içyapısındaki mikro boşlukların azalması olarak açıklanmıştır. Mutuk ve ark. [21], yaptıkları çalışmada bor atığı ve pirinç kabuğu külü birlikte kullanılarak elde edilen numunelerde % 1, % 3 ve % 5 bor atığı kullanılmıştır. Bor atığının artışıyla basınç dayanımlarında bütün serilerde bir azalma meydana gelmiştir. Gezmen ve ark.[22], yaptıkları çalışmada kolemanit minerali içeren numunelerin basınç dayanımlarının kolemanit mineralinin oranının% 2'den sonraki % 4, % 6, % 8, % 10 oranlardaki artışlarda düştüğünü gözlemlemişlerdir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada, mineral katkı olarak kolemanit kullanılarak elde edilen betonun basınç dayanımı ve ultrasonik dalga yayılma hızı incelenmiştir. Mineral katkı olarak kolemanit çimento ağırlığının % 0, % 1, % 2, % 3 % 4'ü oranında kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

1.% 1 ve % 2 kolemanit içeren numunelerin ultrasonik ses geçirgenliği değerleri referans numunesinden daha yüksek bulunmuştur

2.Ultrasonik ses geçirgenliği değerlerinde olduğu gibi, % 1 ve % 2 kolemanit içeren numunelerin basınç dayanımları referans numunesinden daha yüksek bulunmuştur.

3.Hem ultrasonik hem de basınç dayanımı deneylerinde %3 ve %4 kolemanit katkılı numunelerin sonuçları referans numunesinden düşük bulunmuştur.

Semboller Listesi

V = Ses üstü dalga hızı (km/sn),

S = Numunenin ses üstü dalga gönderilen yüzeyi ile dalganın alındığı yüzeyi arasındaki mesafe (metre),

t = Ses üstü dalganın gönderilmiş olduğu beton yüzeyinden, alındığı diğer yüzeye kadar geçen zaman (mikro saniye),

REFERANSLAR

[1].Bilgiç, M., & Dayık, M. (2013). Borun Özellikleri ve Tekstil Endüstrisinde Kullanımıyla Sağladığı Avantajlar. *Electronic Journal of Vehicle Technologies/Tasit Teknolojileri Elektronik Dergisi*, *7*(2).

[2].Erdoğmuş E. 2014. Combined Effect of Waste Colemanite and Silica Fume on Properties of Cement Mortar, Science and Engineering of Composite Materials, Cilt. 21, No. 3, s.369-375

[3].Volkman, D.E., Bussolini, P.L. (1992). Comparison of Fine Particle Colomanite and Boron Frit in Concrete for Time-Strength Relationship. Journal of Testing and Evalutation, Vol:20. No:1.

[4].Yalçın, S. (1996). Kolemanitli Çimentoların Betonarme Demirlerinin Korozyonu Üzerine İnhibitif Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[5]. Kula, I., Olgun, A., Erdogan, Y., & Sevinc, V. (2001). Effects of colemanite waste, cool bottom ash, and fly ash on the properties of cement. *Cement and Concrete Research*, *31*(3), 491-494.

[6].Sevim UK (2011) Colemanite Ore Waste Concrete with Low Shrinkage and High Split Tensile Strength. Material And Structures 44:187–19

[7].Çelik, A.G., Depci, T., Kılıç, A.M. (2014). New Lightweight Colemanite-Added Perlite Brick and Comparison of Its Physicomechanical Properties With Other Commercial Lightweight Materials. Construction and Building Materials, 62, 59-66.

[8].Sallı Bideci, Ö., Bideci A., Oymael, S., Gültekin A.H., Yıldırım, H. (2015). Permeability Features of Concretes Produced with Aggregates Coated with Colemanite. Computers and Concrete, 15, 5, 833-845.

[9].Sallı Bideci, Ö. (2016). The Effect Of High Temperature On Lightweight Concretes Produced With Colemanite Coated Pumice Aggregates. Construction and Building Materials. 113, 631-640.

[10].Beycioğlu, A., Arslan, M.E., Sallı Bideci, Ö., Bideci A., Emiroğlu, M. (2015). Bond Behavior of Lightweight Concretes Containing Coated Pumice Aggregate: Hinged Beam Approach. Computers and Concrete, 16, 6, 911-920.

[11].Binici, H., Sevinç, A. H., & Durgun, M. Y. (2011). Pomza, barit, kolemanit ve yüksek fırın cürufu katkılı harçların dayanımı ve sülfat direnci. *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, *7*(1), 39-51.

[12].Gencel, O., Brostow, W., Özel, C., Filiz, M. (2010). An İnvestigation on The Concrete Properties Containing Colemanite. International Journal of Physical Sciences, 5(3), 216-225.

[13].Yaltay, N., & Ekinci, C. E. (2013). Kolemanit Katkılı Ve Pomza Agregalı Hafif Betonların Yüksek Sıcaklık Altındaki Basınç Mukavemeti Özelliğinin Tahribatsız Yöntemle İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Uluslarası Teknolojik Bilimler Dergisi*, *5*(2), 30-41.

[14].http://www.etimaden.gov.tr/files/files/document/ files/Stratejik_plan_2015_2019.pdf Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2015-2019 Dönemi Stratejik Planı

[15].Erdoğan, T. Y., 2003. Beton, ODTÜ Geliştirme vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş. Yayını, Ankara.

[16].ASTM C 597, 1994. Standard Test Method For Pulse Velocity Through Concrete, Annual Book of ASTM Standarts.

[17].TS EN 12390–3, 2003. Beton-Sertleşmiş Beton Deneyleri-Bölüm 3: Deney Numunelerinde Basınç Dayanımının Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara

[18].Targan Ş, Olgun A, Erdoğan Y, Sevinç V. 2003. İnfluence of Natural Pozzzolan, Colemanite Ore Waste, Bottom Ash and Fly Ash on the Properties of Portland Cement, Cement and Concrete Research, Cilt. 33, s.1175-1182.

[19].Sallı Bideci, Ö., Bideci, A., (2018). Öğütülmüş Kolemanit Katkısının Çimento Harçlarına Etkisi. Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi 30(1), 133-138.

[20].Olgun A, Kavas T, Erdog˘an Y, Once G (2007) Physicochemical characteristics of chemically activated cement containing boron. Build Environ 42:2384–2395

[21].Mutuk T, Mesci B. 2014. Analysis of Mechanical Properties of Cement Containing Boron Waste and Rice Husk Ash Using Full Factorial Design, Journal of Cleaner Production, Cilt. 69, s.128-132.

[22].Gezmen, T., & Türkel, S. (2017).Bor Minerali ve Uçucu Kül İçeren Harçların Mekanik Özelliklerinin ve Sülfata Dayanıklılığının İncelenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 19*(57), 757-778.

Bor Katkısının Baz Alçı Özelliklerine Etkisi

Hüseyin DOYURAN[1], Serap TOPSOY KOLUKISA[1], Ragıp KIZILTAŞ[1], Necmi GÖNEN[1], Sedat SÜRDEM[1]

[1]Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Dumlupınar Bulvarı, No: 166 Kat: 10, 06520, Ankara

(hdoyuran@boren.gov.tr, serap@boren.gov.tr, rkiziltas@boren.gov.tr, necmigonen@yahoo.com, sedat@boren.gov.tr)

ÖZET

Rafine bor ürünleri olan borik asit, kolemanit ve tinkal ve borik asit üretim atığı olan borojipsin baz alçının prizlenme süresi ve mekanik dayanımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kolemanitin prizlenme üzerinde etkisinin olmadığı, borik asit ve tinkalin ise priz geciktirici etki yaptığı saptanmıştır. Borojipsin bünyesinde bulunan kalsiyum sülfat dihidrat nedeniyle priz hızlandırıcı etki gösterdiği ve bir diğer priz hızlandırıcı olan potasyum sülfata göre aynı hızlandırma etkisini %73 daha az miktarda sağladığı belirlenmiştir. Mekanik dayanımlar incelendiğinde, borik asit ve tinkalin eğilmede çekme dayanımı ve basınç dayanımını azalttığı, kolemanitin etkisinin olmadığı, potasyum sülfatın eğilmede çekme dayanımını azalttığı, basınç dayanımını bir miktar artırdığı, borojipsin ise eğilmede çekme dayanımı ve basınç dayanımını artırdığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alçı, alçı taşı, borojips, rafine bor ürünleri.

GİRİŞ

Alçı taşı kalsiyum sülfat minerali olup, altı farklı tipte çökelmiştir. Bunlar doğal anhidrit, jips, bassanit, albatr, ipek jipsi ve selenit mineralleridir [1]. Jips ($CaSO_4.2H_2O$) ve anhidrit ($CaSO_4$) mineralleri volkanik bölgeler hariç yer kabuğunda geniş bir dağılım göstermektedir [2]. Ayrıca baca gazının desülfürizasyonu (FGD) veya kalsiyum tuzlarının sülfürik asitle reaksiyonu (örnek olarak kolemanitten borik asit üretimi sonucu oluşan borojips) veya fosforik asit üretim atığı (fosfojips) ile sentetik olarak alçı taşı ve anhidrit elde edilmektedir [2]. Jips ve anhidrit oluşumları esnasında $CaCO_3$, $MgCO_3$ ve kil gibi safsızlıklar ile beraber çökelmektedir ve %85-%95 saflıkta çıkarılabilmektedir [3]. Çok eski devirlerden beri kullanılmakta olan alçı (hemihidrat), Mısırlılar, Asurlular, Çinliler, Yunanlılar ve Romalılar tarafından kullanılmıştır. 1755'de Fransa'da alçı kimyasının açıklığa kavuşması ve 1870'de alçı priz geciktirme metodunun bulunmasıyla alçı tüketimi gelişmeye başlamıştır [4]. Ülkemizde alçı kullanımı Selçuklulara kadar uzanmakta olup, Erzurum'da alçı sıvalı 200 yıllık evlerin olduğu bilinmektedir [4]. Jips kağıt ve pamuklu tekstil ürünlerinde dolgu maddesi, çimento sanatinde priz geciktirici, nikel izabesinde eritici ve bira sanayinde mayalandırıcı olarak kullanılmaktadır. Alçı ise tıpta ve dişçilikte, seramik malzemelerin kalıp aşamasında ve inşaat sektöründe kullanılmaktadır [4].

Alçı taşı ısıtıldığında bünyesinde bulundurduğu kristal suyu kaybederek (dehidratasyon), hemihidrata ($CaSO_4.1/2H_2O$) ve anhidrite dönüşmektedir. Hemihidrat ve anhidrit, suyla karıştırıldığında bünyesine su alarak prizlenir (hidratasyon) ve tekrar dihidrata dönüşerek sertleşir. Bu özelliğinden dolayı alçı endüstride birçok yerde kullanım imkanı bulmaktadır [2].

Dehidratasyon:

$CaSO_4.2H_2O + ısı \rightarrow CaSO_4.0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$

$CaSO_4.2H_2O + ısı \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$

Hidratasyon:

$CaSO_4.0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + ısı$

$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + ısı$

$CaSO_4$ – H_2O sistemi 5 fazdan oluşur ve bunların 4'ü oda sıcaklığında kararlı veya yarı kararlıdır. Bu fazlar dihidrat, hemihidrat, anhidrit III, anhidrit II fazlarıdır. Anhidrit I ise, sadece 1180 °C'de stabildir ve oda sıcaklığında stabil olduğu kanıtlanmamıştır. Normal atmosferik koşullarda 40 °C'nin altında dihidrat fazı kararlı, hemihidrat ve anhidrit III fazı yarı kararlıdır ve ortamdaki su veya su buharıyla dihidrat fazına dönüşmeye başlar. 40 °C ile 1180 °C sıcaklık aralığında anhidrit II fazı stabildir. Sıcaklığın artmasıyla dihidrattan sırasıyla, hemihidrat, anhidrit III ve anhidrit II oluşmaktadır. Hemihidrat fazı α ve β olmak üzere iki fazdan oluşmaktadır ve birbirleri arasındaki bu farklılık, üretim yöntemi, kristal şekli, hidratasyon ısısından kaynaklanmaktadır. β hemihidrat, dihidratın düşük kısmi buhar basıncı, kuru hava veya vakum altında 45 °C ile 200 °C sıcaklık aralığında ısıtılmasıyla elde edilmektedir. Elde edilen β hemihidrattan 50 °C sıcaklık ve vakum altında veya 200 °C sıcaklık ve atmosferik basınçta β anhidrit III elde edilmektedir. α hemihidrat, dihidratın yüksek buhar basıncı altında, 45 °C sıcaklığın üzerinde asit veya tuz çözeltilerinde veya 97,2 °C sıcaklığın üzerinde buhar basıncı altında (örnek olarak 134 °C, 3 bar, 4 saat) elde edilmektedir. Elde edilen α hemihidratın, 50 °C sıcaklık ve vakum altında veya 100 °C sıcaklık ve atmosferik basınç altında dehidratasyonuyla α anhidrit III elde edilmektedir. Anhidrit II, üretim sıcaklığına göre anhidrit II-s (yavaş çözünür anhidrit), anhidrit II-u (çözünmez anhidrit) ve anhidrit II-E (Estrik) olarak sınıflandırılmaktadır. Anhidrit II-s 300-500 °C sıcaklık aralığında, anhidrit II-u 500-700 °C sıcaklık aralığında ve anhidrit II-E 700 °C sıcaklığın üzerinde elde edilmektedir. Bu anhidritlerin arasındaki farklılık hidratasyon hızı olup, anhidrit II-s hızlı, anhidrit II-u yavaş ve anhidrit II-E diğer iki fazın arasında bir hidratasyon hızına sahiptir. Ayrıca anhidrit II-E kısmen parçalandığından dolayı anhidrit II ile kalsiyum oksitin bir arada bulunmasından meydana gelmektedir [2].

Türkiye'de endüstriyel ölçekte alçı üretiminde genellikle döner fırın ve kettle tipi fırınlar kullanılmaktadır. Döner fırınlar için 0-25 mm, kettle tipi fırınlar için 0-2 mm boyutlarında alçı taşı beslemesi yapılmaktadır. Döner tipi fırınlarda elde edilen alçının faz analizine göre; %75 β-hemihidrat, %19 β-anhidrit ve %5 anhidrit II içerdiği görülmektedir [5].

Alçının hidratasyon mekanizması dünya genelinde kabul gören Le Chatelier tarafından ortaya atılan kristalizasyon teorisidir. Bu teoriye göre; hemihidratın sudaki çözünürlüğü 8 g/L olduğundan dolayı, doymuş çözelti oluşur. Fakat bu doymuş çözelti, dihidratın 2 g/L olmasından dolayı aşırı doymuş çözeltidir ve $CaSO_4.2H_2O$ kristalleri büyümeye başlayarak prizlenir [2].

Alçının prizlenmesi için gereken su ihtiyacını azaltmak için alkilarilsülfonatlar, lignosülfonatlar ve melamin reçinesi akışkanlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Prizi hızlandırıcı olarak inorganik asitler ve onların tuzları özellikle sülfürik asit ve tuzları ve kalsiyum sülfat dihidrat kullanılmaktadır. Priz hızlandırıcılar hemihidratın çözünürlüğünü ve çözünürlük hızını artırır, böylece çekirdek oluşum hızı artarak prizlenme hızlanır. Priz geciktirici olarak organik asitler ve onların tuzları, fosforik asit ve borik asit kullanılmaktadır. Priz geciktiriciler hemihidratın çözünme hızını azaltır ya da dihidrat kristallerinin büyümesini yavaşlatır, böylelikle prizlenme gecikir [2].

Borik asit; Türkiye'de kolemanit minerali, ABD'de sodyum borat mineralleri ve Rusya'da ise magnezyum borat minerali kullanılarak üretilmektedir. Kolemanit minerali, 90 °C sıcaklıkta sülfürik asitle reaksiyona sokularak borik asit üretilmekte ve yan ürün olarak kalsiyum sülfat dihidrat oluşmaktadır ve borojips olarak adlandırılmaktadır [2].

Bu çalışmada, tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) borik asit (H_3BO_3) ve borojips katkı olarak kullanılmış ve baz alçının prizlenmesi ile mekanik dayanımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

YÖNTEMLER

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Emet Bor İşletme Müdürlüğü borik asit fabrikasının birinci filtre atığı olarak temin edilen borojipsin kimyasal analizi yapılmıştır. Borojips yapay alçı taşı olduğundan dolayı kızdırma kaybı 380 °C sıcaklıkta uygulanmıştır. ABS Alçı ve Blok Sanayi A.Ş. tarafından üretilen baz alçının kıvam tayinini belirlemek için, 0,63, 0,65, 0,67, 0,69, 0,71 ve 0,73 su/alçı oranları seçilmiş, 30 saniyede su üzerine serpme, 1 dakika bekleme, 30 saniye karıştırma, 30 saniye bekleme ve 30 saniye karıştırma işlemleri sırasıyla yapılmış ve elde edilen çamur cam üzerine konulmuş vikat halkasına dökülmüş ve vikat halkası kaldırılarak çamurun cam üzerine yayılması sağlanmıştır. Ardından, oluşan dairenin farklı kısımlarından çapı ölçülmüş ve ortalama çap değeri alınmıştır [6]. Rafine ürünler olan ve Eti Maden tarafından üretilen borik asit, tinkal ve kolemanit katkılarının etkilerini inceleyebilmek için %0,1, %0,3, %0,5, %1,0 ve %2,0 oranlarda kübik mikser kullanılarak 24 rpm hızda katı halde karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan alçı-katkı toz karışımları su/alçı oranı 0,69 olacak şekilde JeoTest marka manuel vikat cihazı kullanılarak priz süresi deneyine tabi tutulmuştur. Eğilmede çekme dayanımı ve basınç dayanımı testlerinde kullanılmak üzere Tonindustrie Prüftechnik marka çimento mikseri kullanılarak alçı çamuru hazırlanmış ve 4 cm x 4 cm x 16 cm ölçülerindeki kalıplara dökülerek numuneler hazırlanmıştır. 4 saat kalıpta bekletilen alçı numuneleri, kalıptan çıkarılmış ve 7 gün boyunca laboratuvar şartlarında bekletilmiştir. Ardından numuneler, sabit tartıma gelene kadar 40 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Elde edilen numuneler Tonindustrie Prüftechnik marka cihazıyla eğilmede çekme dayanımı ve basınç dayanımı testlerine tabi tutulmuştur.

Borojips ve potasyum sülfat katkıları prizi hızlandırdığından dolayı 0,71 su/alçı oranı seçilmiştir. Borojips ve potasyum sülfat katkısının maksimum oranını belirlemek için 0,71 su/alçı oranında kıvam tayini testi yapılmış ve 150 mm'ye yakın olan değer maksimum katkı oranı olarak belirlenmiş ve 4 farklı katkı oranı seçilerek (%0,02, %0,04, %0,06, %0,08) priz süresi, eğilmede çekme dayanımı ve basınç dayanımı testleri uygulanmıştır. Potasyum sülfat katkısı için %0,1, %0,2 ve %0,3 katkı oranları kullanılarak eğilmede çekme dayanımı ve basınç dayanımı testleri uygulanmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Tablo 1'de borojipsin kimyasal analiz sonucu verilmektedir. Borojipsin bünyesinde borun, borik asit formunda olduğu saptanmış ve jips saflığı yaklaşık %68 olarak bulunmuştur.

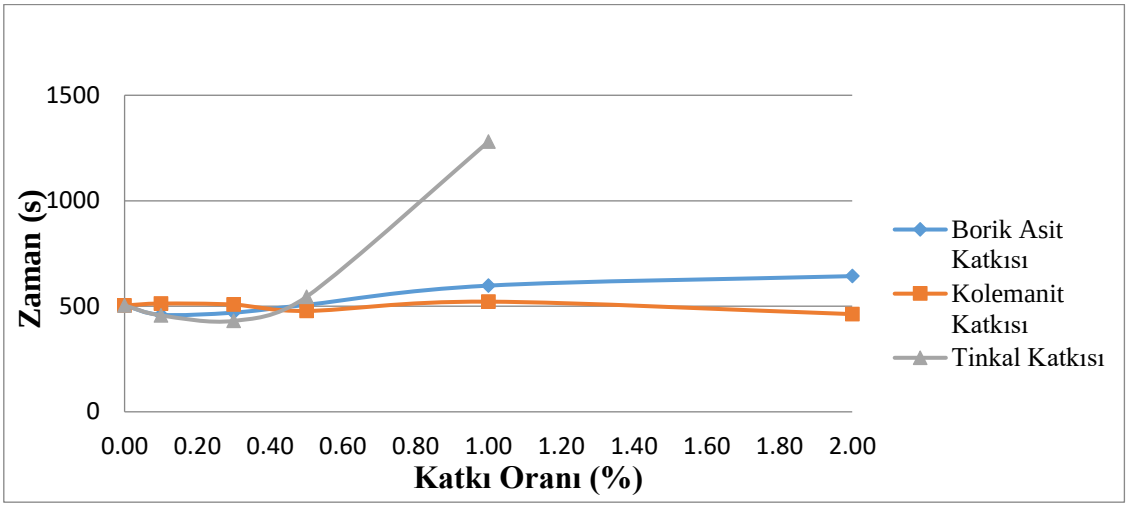
Tablo 1. Borojips kimyasal analiz sonucu.

Bileşim	%
Na_2O	0,1
MgO	2,0
Al_2O_3	1,5
SiO_2	8,4
P_2O_5	<0,1
K_2O	0,6
CaO	22,5
TiO_2	0,1
MnO	<0,1
Fe_2O_3	0,6
SO_3	34,5
SrO	1,1
B_2O_3	8,7
As	0,37
A.Z	19,15

Tablo 2'de kıvam tayini sonuçları verilmektedir. Su/alçı oranı 0,69 olarak seçilen borik asit, tinkal ve kolemanit katkıları kullanılarak hazırlanan alçı numunelerinin ilk priz ve son priz süresi sonuçları sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmektedir. Şekil 1'deki sonuçlara göre; borik asit katkısının ilk priz süresine %0,5 katkı oranına kadar bir etkisinin olmadığı, %1,0 ve %2,0 katkı oranlarında ilk priz süresini sırasıyla %19 ve %28 artırdığı, kolemanit katkısının %2,0 katkı oranına kadar bir etkisinin olmadığı, tinkalin ilk priz süresine %0,5 katkı oranına kadar etkisinin olmadığı, %1 katkı oranında ise ilk priz süresini %154 artırdığı belirlenmiştir.

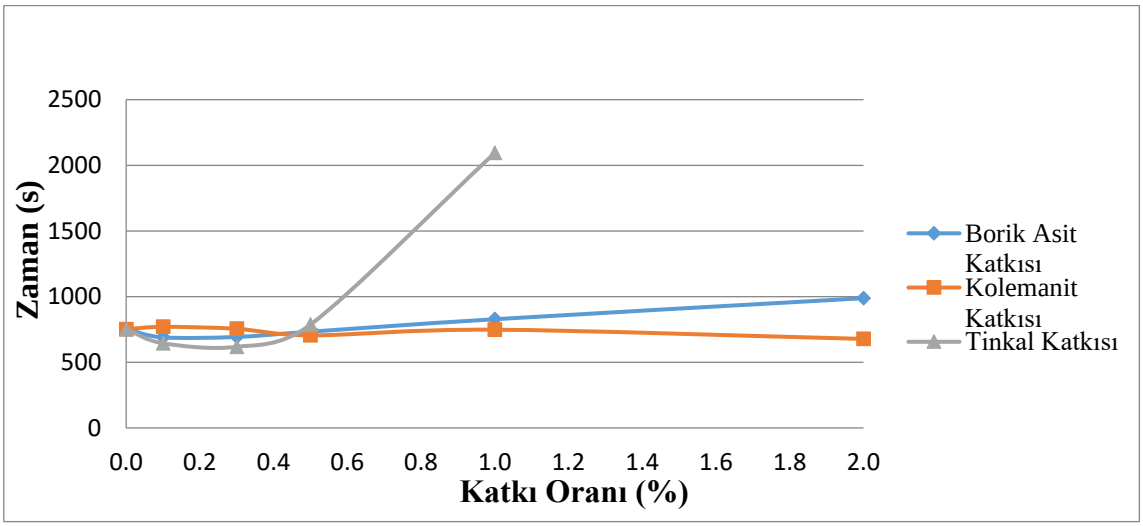
Tablo 2. Baz alçı kıvam tayini sonuçları.

Deney No	Su/Alçı Oranı	Yayılma Çapı (mm)
1	0,63	149,17
2	0,65	163,50
3	0,67	180,17
4	0,69	192,33
5	0,71	204,00
6	0,73	216,00



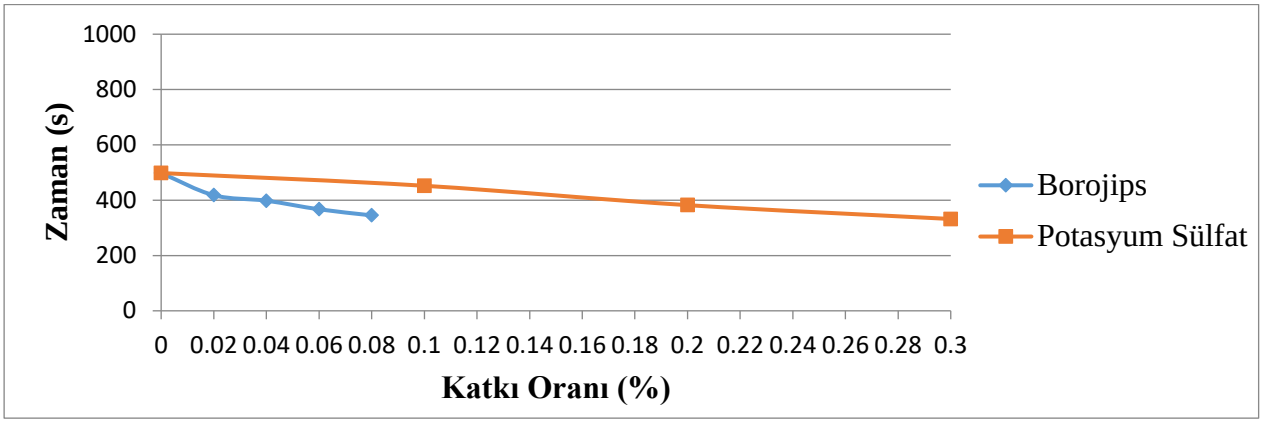
Şekil 1. Borik asit, kolemanit ve tinkal katkılı baz alçı ilk priz süreleri.

Şekil 2'deki sonuçlara göre borik asit katkısının son priz süresine %0,5 katkı oranına kadar bir etkisinin olmadığı, %1,0 ve %2,0 katkı oranlarında son priz süresini sırasıyla %10 ve %31 artırdığı, kolemanit katkısının son priz süresine %2,0 katkı oranına kadar bir etkisinin olmadığı, tinkalin son priz süresine %0,5 katkı oranına kadar etkisinin olmadığı, %1 katkı oranında ise son priz süresini %178 artırdığı belirlenmiştir.



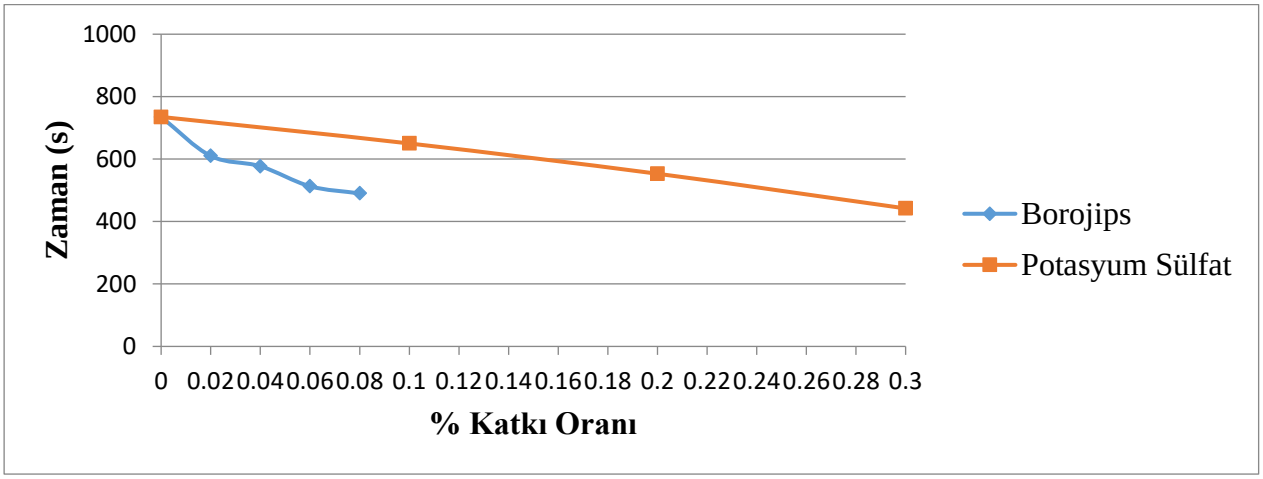
Şekil 2. Borik asit, kolemanit ve tinkal katkılı baz alçı son priz süreleri.

Su/alçı oranı 0,71 olarak seçilen borojips ve potasyum sülfat kullanılarak hazırlanan katkılı alçı numunelerinin ilk priz ve son priz süresi deney sonuçları Şekil 3 ve Şekil 4'te verilmektedir. Şekil 3'teki sonuçlara göre borojips katkısı kullanıldığında ilk priz süresinin %0,02'den itibaren azaldığı ve %0,08 katkı oranında %30 azaldığı belirlenmiştir. Potasyum sülfat katkısı kullanıldığında ise ilk priz süresinin %0,1 katkı oranından itibaren azaldığı ve %0,3 katkı oranında %33 azaldığı belirlenmiştir.



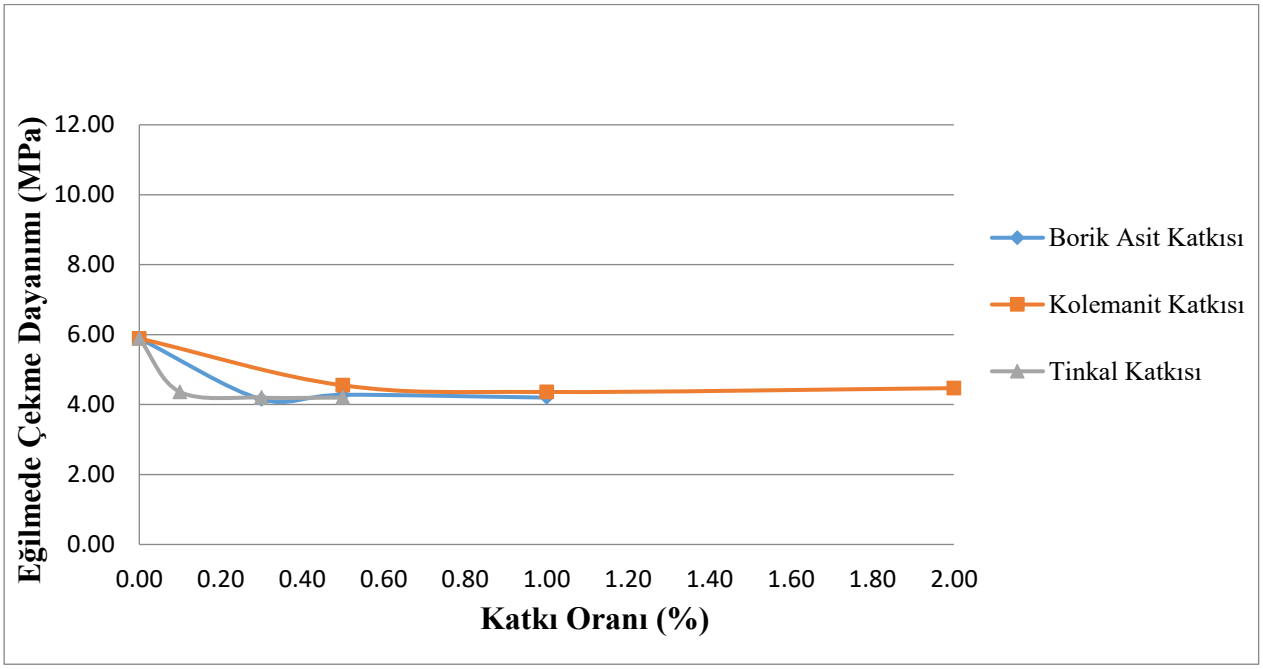
Şekil 3. Borojips ve potasyum sülfat katkılı baz alçı ilk priz süreleri.

Şekil 4'teki sonuçlar göre borojips katkısı kullanıldığında son priz süresinin %0,02'den itibaren azaldığı ve %0,08 katkı oranında %33 azaldığı belirlenmiştir. Potasyum sülfat katkısı kullanıldığında ise son priz süresinin %0,1 katkı oranından itibaren azaldığı ve %0,3 katkı oranında %40 azaldığı belirlenmiştir.



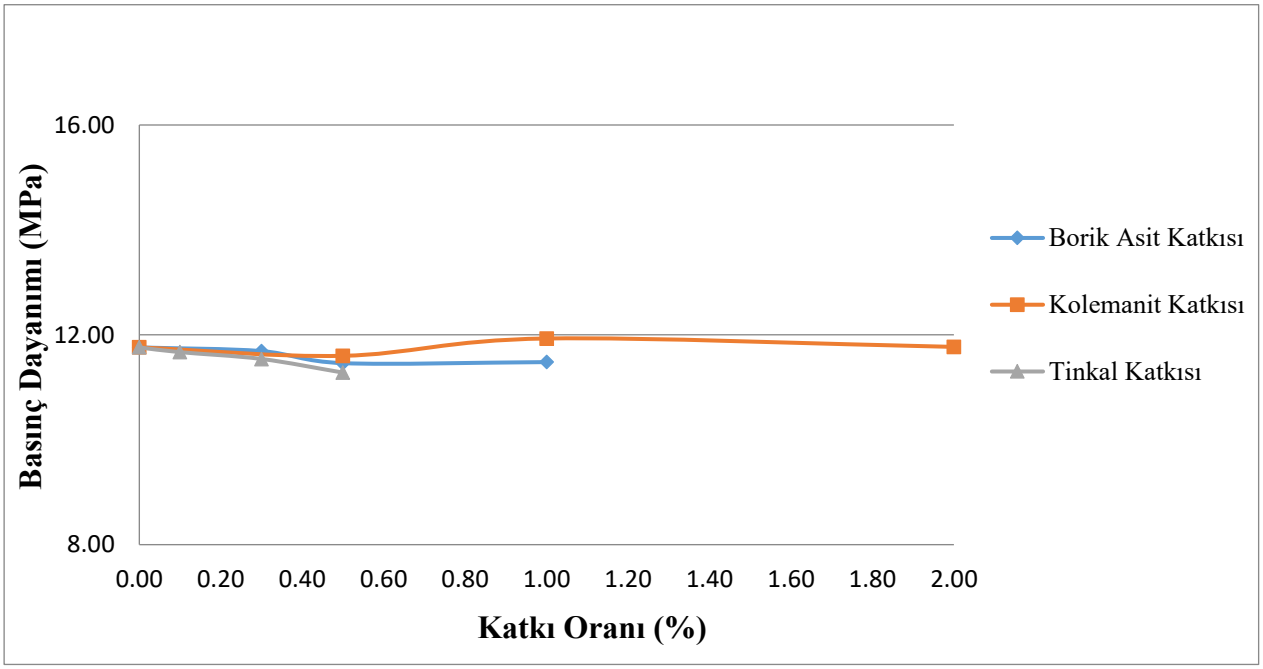
Şekil 4. Borojips ve potasyum sülfat katkılı baz alçı son priz süreleri.

0,69 su/alçı oranı kullanılarak hazırlanan borik asit, kolemanit ve tinkal katkılı alçı numunelerinin eğilmede çekme ve basınç dayanımı sonuçları Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmektedir. Eğilmede çekme dayanımı sonuçlarına göre, kullanılan tüm katkılarda mukavemet düşüşü görülmektedir ve tüm katkılar hesaba katıldığında ortalama %27 mukavemet düşüşü belirlenmiştir.



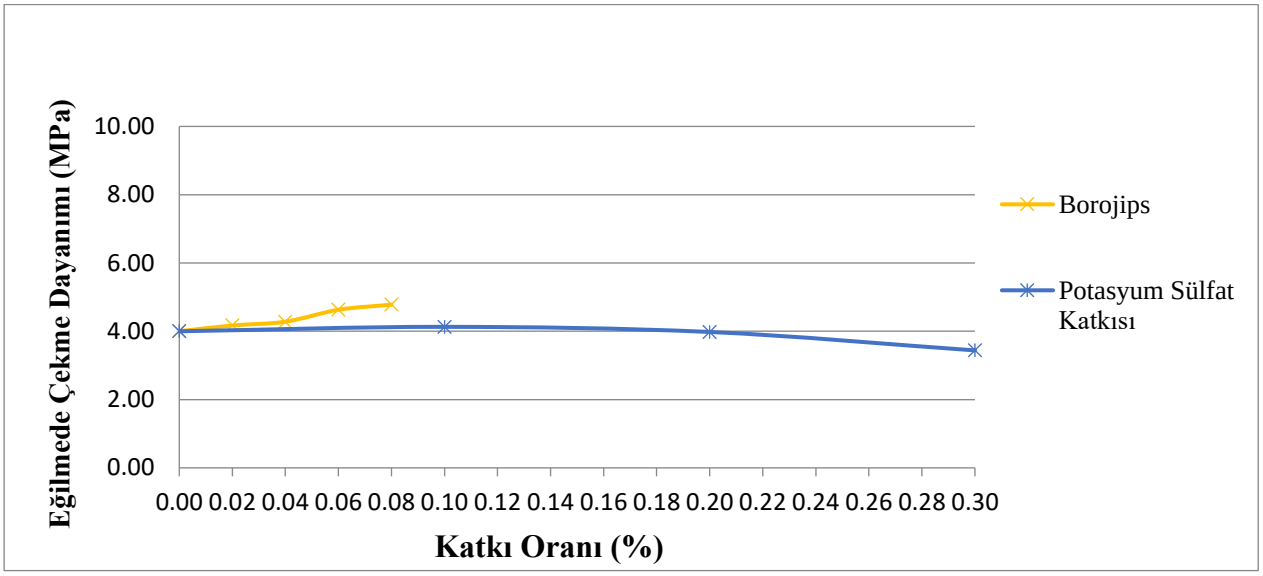
Şekil 5. Borik asit, kolemanit ve tinkal katkılı baz alçı eğilmede çekme dayanımı sonuçları.

Basınç dayanımı sonuçları incelendiğinde, kolemanit katkısında %2 katkı oranına kadar mukavemet düşüşü olmadığı, borik asit ve tinkal katkılarında %3 mukavemet düşüşü belirlenmiştir.



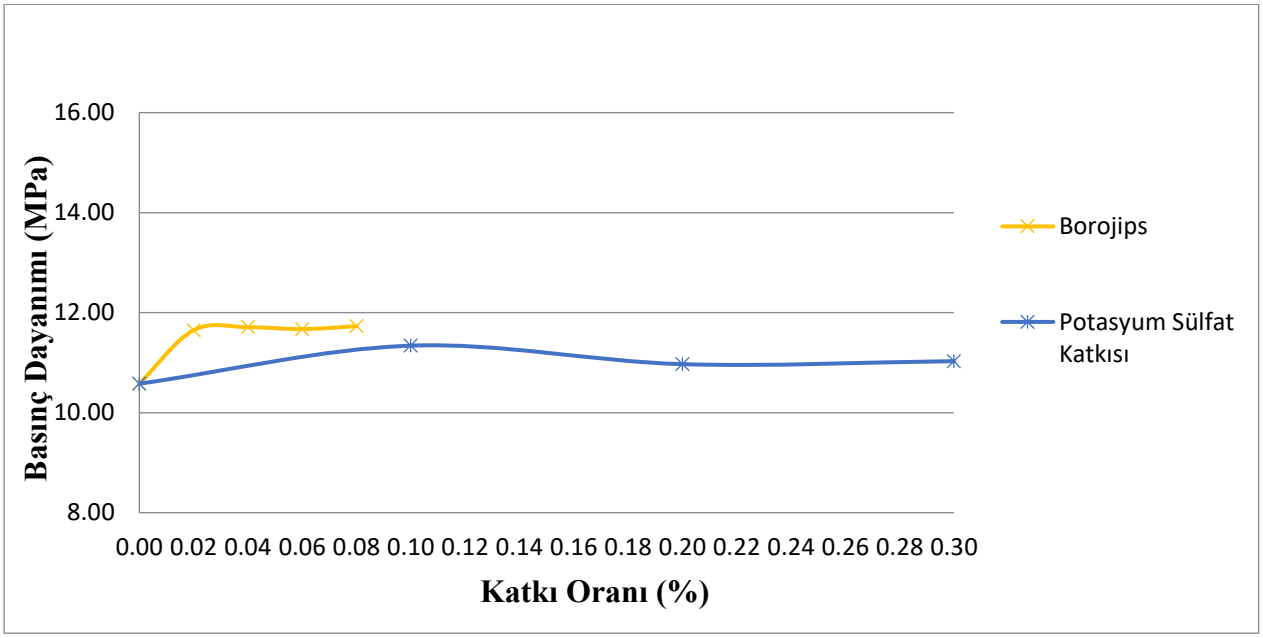
Şekil 6. Borik asit, kolemanit ve tinkal katkılı baz alçı basınç dayanımı sonuçları.

0,71 su/alçı oranında hazırlanan borojips ve potasyum sülfat katkılarının eğilmede çekme dayanımı ve basınç dayanımı sonuçları Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmektedir. 0,69 su/alçı oranı ve 0,71 su/alçı oranı ile hazırlanan baz alçı numunelerinin mukavemet değerleri incelendiğinde su/alçı oranı arttıkça eğilmede çekme dayanımının %32 azaldığı belirlenmiştir. Borojips katkısıyla üretilen numunelerin eğilmede çekme dayanımının katkı miktarının artmasıyla %20 arttığı, potasyum sülfat katkısıyla üretilen numunelerin eğilmede çekme dayanımının ise katkı miktarının artmasıyla %14 azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 7. Borojips ve potasyum sülfat katkılı baz alçı eğilmede çekme dayanımı sonuçları.

0,69 su/alçı oranı ve 0,71 su/alçı oranı ile hazırlanan baz alçı numunelerinin mukavemet değerleri incelendiğinde su/alçı oranı arttıkça basınç dayanımının %10 azaldığı belirlenmiştir. Borojips katkısıyla üretilen numunelerin basınç dayanımının katkı miktarının artmasıyla %11 arttığı, potasyum sülfat katkısıyla üretilen numunelerin basınç dayanımının ise katkı miktarının artmasıyla %4 arttığı belirlenmiştir.



Şekil 8. Borojips ve potasyum sülfat katkılı baz alçı basınç dayanımı sonuçları.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Rafine bor ürünleri olan borik asit ve tinkal katkı olarak kullanıldığında hemihidratın çözünürlüğünü veya çözünme hızını azaltmasından dolayı geciktirici etki yaptığı belirlenmiştir [2]. Bir diğer rafine ürün olan kolemanitin sudaki çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı priz süresi üzerinde etkisinin olmadığı belirlenmiştir [2]. Borojips yapısında dihidrat içermesinden dolayı, priz hızlandırıcı etki yapmaktadır [2]. Priz hızlandırıcı etkisi bilinen potasyum sülfat kullanıldığında prizin hızlandığı belirlenmiştir [2]. Tinkal ve borik asitin katkı oranı artırıldıkça eğilmede çekme dayanımı ve basınç dayanımı değerlerinin düştüğü saptanmıştır. Kullanılan bu katkıların mukavemet üzerindeki negatif etkisinin dihidrat

kristallerinin oluşumu üzerindeki etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Potasyum sülfat ve kolemanit katkılarının kullanılan maksimum oranlar göz önüne alındığında mukavemet değerleri üzerinde etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Borojips kullanıldığında %0,08 oranında eğilmede çekme dayanımı değerinin %20, basınç dayanımının ise %11 arttığı belirlenmiştir. Mukavemet düşüş ve artışların dihidrat kristallerinin oluşumu ve büyümesiyle alakalı olduğu düşünüldüğünden Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri incelenebilir. %0,08 oranında borojips kullanımıyla, %0,3 potasyum sülfat kullanımının yaklaşık aynı oranda priz hızlandırıcı etki sağladığı belirlenmiştir. Katkı olarak borojips kullanıldığında, potasyum sülfata göre %73 daha az katkı kullanılarak aynı oranda priz hızlandırıcı etki sağlandığı ve daha iyi mukavemet değerlerine ulaşıldığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre borojips, alçı sektöründe priz hızlandırıcı olarak değerlendirilebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 2016-31-06-30-001 numaralı BOREN projesi tarafından desteklenmiştir. Proje süresince desteklerinden dolayı MTA (Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğüne), hammadde temini ve analizleri hususunda ABS Alçı ve Blok San. Tic. A.Ş.'ye teşekkürlerimizi sunarız.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Erdoğan M., Türkiye Alçıtaşı Yatakları, 2. Ulusal Alçı Kongresi Bildirileri (1997).

[2] Ullmann F., Gerhartz W., Yamamoto Y. S., Campbell F. T., Pfefferkorn R., Rounsaville J. F., & Ullmann, F. (1985). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim, Federal Republic of Germany: VCH.

[3] Avdan H. B., Alçı Taşının Minerolojisi, Alçı Çeşitleri, Faz Oluşumu ve Analizi, 2. Ulusal Alçı Kongresi Bildirileri (1997).

[4] Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Yapı Malzemeleri I, Alçı-Kireç-Kum-Çakıl-Mıcır-Boya Toprakları-Tuğla Kiremit Çalışma Grubu Raporu, DPT:2615-ÖİK:626, Ankara (2001).

[5] AKKAYA B. A., Türkiye'de Alçı Bazlı Ürünlerin Kullanımı ve Anhidrit Alçısının Özelliklerinin Tayin Edilmesi, Üretim Prosesi ve Kullanım Yerlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 24-26 (1999).

[6] TS EN 13279-2, Yapı Alçıları ve Sıva Alçıları-Bölüm 2: Deney Yöntemleri (2014).

USAGE OF COLEMANITE AND ULEXITE AS A FLUXER IN GLAZE COMPOSITION OF VITRIFIED PRODUCTS

VİTRİFİYE ÜRÜNLERİN SIR KOMPOZİSYONUNDA ERGİTİCİ OLARAK KOLEMANİT VE ÜLEKSİTİN KULLANILMASI

Zahide Bayer Öztürk, Gizem Yıldız, Umut Cavlak

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye

ÖZET

Bir element olarak bor, çeşitli bileşikler yapma kabiliyeti, nötron absorpsiyonu ve vitrifikasyon sıcaklığını düşürme gibi özellikleri nedeniyle değerli endüstriyel hammaddelerden biridir. Bor, Türkiye'nin sahip olduğu çok önemli, ancak yeterince değerlendiremediği endüstriyel hammaddelerden biridir. Bor hammaddelerinden olan borik oksit, sır teknolojisinde önemli bir yere sahiptir ve dördüncü pahalı hammadde olduğu söylenebilir. Bu çalışma kapsamında bor hammaddelerinden kolemanit ve üleksitin vitrifiye sır kompozisyonunda ergitici yerine kullanılması araştırılmıştır. Bu amaçla oluşturulan standart vitrifiye sır kompozisyonu temel alınarak ergitici yerine kolemanit ve üleksitle standart dahil olmak üzere beş ayrı sır reçetesi hazırlanmıştır. Elde edilen sır karışımları engoplu karolar üzerine uygulanarak laboratuvar koşullarında 1050˚C,1100˚C ve 1200˚C de pişirilmiştir. Sır karışımlarının ısı mikroskobu ile ergime davranışları incelenmiştir. Vitrifiye sırında ergitici olarak kolemanit ve üleksit kullanımının sırın erime sıcaklığını düşürdüğü ve düzgün sır yüzey eldesi sağladığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelime: Sır, bor, üleksit, kolemanit

ABSTRACT

As an element, boron is one of the valuable industrial raw materials due to properties such as its ability to make a variety of compounds, absorption of neutrons and reduction of vitrification temperature. Boron is very important raw material for Turkey however, it is one of the raw materials that it can not adequately evaulate. Boric oxide, which is one of the boron raw materials, has an important place in glaze technology and it can be said that it is the fourth expensive raw material. In this study, the use of colemanite and ulexite from boron raw materials in the vitrified glaze composition was investigated instead of flux raw material. For that purpose, standard vitrified glaze composition based and five different glaze compositions were prepared by including colemanite and ulexite instead of flux raw material. The obtained glaze compositions were applied to engobed tiles and fired at 1050˚C,1100˚C and 1200˚C in laboratory conditions. Melting behavior of glaze compositions was studied with hot stage microscope. Usage of colemanite and ulexite in vitrified glaze compositions instead of fluxer was reduced the critical temperatures and provided smooth glaze surface.

Keywords: Glaze, boron, ulexite, colemanite.

GİRİŞ

Seramik bünye üzerine uygulanan sırlar, bünyeye kimyasallara karşı dayanım, mukavemet, aşınma direnci ve estetik görünüm kazandırırlar. Ürün performansının arttırılabilmesi için sırlanmış ürünün hangi şartlarda nasıl kullanılacağının belirlenmesi gerekmektedir [1]. Son yıllarda bor mineralleri çeşitli bileşikler yapma kabiliyeti, sır görünümünü iyileştirme, kimyasal ve mekanik dayanım kazandırma ve termal genleşme katsayısını düşürme gibi özellikleri ile cam ve seramik sır endüstrisi için vazgeçilmez endüstriyel hammaddelerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır [2]. Bor ürünleri dünyada seramik, cam, tarım, alev geciktirici ürünler, ahşap koruma ürünleri, kimya, demir-çelik ve ileri teknoloji ürünleri gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır [3]. Bor, Türkiye'nin sahip olduğu en değerli, ancak yeterince değerlendiremediği endüstriyel hammaddelerden biridir [4]. Türkiye toplam 3,3 milyar ton rezerv miktarı ile Dünya toplam bor rezervinin %74'lük payına sahiptir ve ilk sırada yer almaktadır [5]. Bor ürünlerinin seramik alanında kullanımına yönelik olarak literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Değişen oranlarda borik asit ilavesinin standart porselen karo bünyenin kuru mukavemet, sinterleme sıcaklığı/süresi üzerine olan etkilerinin incelendiği bir çalışmada borik asit ilavesi miktarına bağlı olarak kuru mukavemet değerlerinin doğrusal olarak önemli oranda arttığı, sinterleme süresi/sıcaklığının düşme potansiyelinin olduğu tespit edilmiştir [6]. Tinkalden boraks üretimi sırasında ortaya çıkan boraks şlamı atığının duvar karosu üretiminde kullanıldığı bir başka çalışmada numunelerin kuru ve pişme küçülmelerinin, su emme değerlerinin standarda yakın, mukavemet değerlerinin ise arttığı tespit edilmiştir[7]. Kavas ve arkadaşları çalışmalarında Afyon yöresinde endüstriyel tuğla üretiminde kullanılan kile %1-5 oranında katılan cam ve bor atığı karışımlarının bünyeye camlaştırıcı etki verdiğini su emme-porozite özelliklerinin değiştiğini tespit etmişlerdir [8].

Bor minerallerinden kolemanitin yer karosunda feldispat yerine, duvar karosunda borik asit yerine ve vitrifiye ürün sır reçetesinde frit yerine kullanımı incelenmiştir ve sır-bünye uyumunun yakalandığı herhangi bir hatanın (çatlak vb) gözlenmediği tespit edilmiştir [9-11]. Kolemanitin fritsiz vitrifiye sırlarında kullanımı üzerine literatürde karşılaşılan tek çalışma Mazure ve Levitskii tarafından yapılmıştır [12]. Bu çalışmada farklı hammaddelerle hazırlanan fritsiz sır bileşimine, değişik oranlarda (%3-6 arasında) ilave edilen kolemanitin sırdaki etkisi incelenmiştir. Sıra kolemanit ilavesi ile sıvı faza dönüşüm sıcaklığının 1150 °C'den 1000 °C'ye düştüğü ve fritsiz opaklaştırılmış sır kaplamalarda gerekli olan fiziksel ve kimyasal özelliklerin sağlandığı gösterilmiştir.

Bor minerallerinden üleksitin duvar karosu sırlarında borik asit yerine kullanımının termal davranışa olan etkilerinin incelendiği bir başka çalışmada, uleksit kullanımının standart sırın kritik sıcaklık değerlerini düşürdüğü otoklav ve harkort test sonuçlarına göre yüzeylerde kırık oluşumuna rastlanmadığı tespit edilmiştir [2].

Bu çalışmada, kolemanit ve üleksitin vitrifiye ürün sır reçetesinde kullanılan ergitici hammadde albit ve potasyum feldispat yerine kullanımının sır pişme davranışına olan etkisi incelenmiştir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sır hazırlamada kullanılan hammaddeler (kuvars, albit, potasyum feldspat, kalsit, dolomit, çinko oksit, zirkon, kaolen) Güray Seramik (Avanos/Nevşehir) Ltd.Şti.'den, kolemanit ve üleksit Eti Maden'den temin edilmiştir. Ergitici olarak kullanılan hammaddelerin (albit, kolemanit, üleksit) kimyasal analizi Tablo 1.'de sunulmuştur.

Tablo 1. Ergitici olarak kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (ağ.%)

Hammadde	Kızdırma kaybı	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SrO	B_2O_3
Üleksit	36,1	2,44	0,02	0,01	-	13,52	1,29	5,39	0,01	0,41	40,05
Kolemanit	24,84	4,77	0,13	0,03	-	26,15	2,23	0,11	0,01	0,65	40,53
Albit	0,21	69,22	19,88	0,05	0,06	0,45	0,08	9,48	0,4	-	-

Tablo 2'de sunulan vitrifiye sır kompozisyonu referans olarak temel alınarak standartta yer alan albitin yerine üleksit ve kolemanit hammaddeleri ilave edilerek (% 5 oranında) standart ile birlikte beş sır reçetesi hazırlanmıştır. Sırın yüzeyindeki erime davranışını net gözlemleyebilmek amacıyla bileşime Teknobims (Nevşehir) firmasından temin edilen demir oksit (Fe_2O_3) tozundan (2 gr) ilave edilmiştir. Sır hazırlamada kullanılan tüm hammaddeler, bilyalı değirmende katı oranının %50'si kadar su ve % 0.3 STPP, % 0,2 CMC ilave edilerek 15 dakika süre ile öğütülmüş ve elde edilen sır karışımı 63µm'lik elekten geçirilmiştir, yoğunlukları piknometre yardımı ile ölçülmüştür.

Tablo 2. Hazırlanan sır reçeteleri

Sır Hammaddeleri	Standart	K1	K2	Ü1	Ü2
Kuvars	27	27	27	27	27
Albit	25	20	25	20	25
Potasyum Feldspat	5	5	-	5	-
Kalsit	16	16	16	16	16
Dolomit	4	4	4	4	4
Çinko Oksit	3	3	3	3	3
Zirkon	11	11	11	11	11
Kaolen	9	9	9	9	9
Kolemanit	-	5	5	-	-
Üleksit	-	-	-	5	5
Fe_2O_3	2	2	2	2	2

Hazırlanan sır kompozisyonları engoblu karolar üzerine uygulanarak Carbolite marka (CWF1200 model) fırında 1050 ^{O}C, 1100 ^{O}C ve 1200 ^{O}C sıcaklıklarında pişirilmiştir. Sır bileşimlerinin erime davranışını tespit edebilmek için ısı mikroskobu (Misura 332 ODHT-HSM 1600/80) kullanılmıştır. Isı mikroskobu analizi sonucunda sinterleme, yumuşama, yarı küre ve ergime sıcaklıkları tespit edilmiştir. Isı mikroskobu rejimi 50 ^{O}C/dk ısıtma hızı ile 400°C'ye ve 10°C/dk ısıtma hızı ile 400 ^{O}C'den 1500 ^{O}C'ye çıkarılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Hazırlanan sır kompozisyonlarının piknometre ile ölçülen sonuçları Tablo 3'de sunulmuştur. Genel olarak yoğunluk değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlenmektedir. Sır kompozisyonlarının ısı mikroskobu analizi ile belirlenen karakteristik sıcaklık değerleri Tablo 4'de verilmiştir. Tablo 4 incelendiğinde genel olarak bor hammaddelerinin feldispatlar yerine kullanımının karakteristik sıcaklık değerlerini önemli oranda düşürdüğü tespit edilmiştir. Albit ve potasyum feldispat kendi içinde kıyaslandığında, kolemanit ve üleksitin albit yerine ilave edilmesiyle sinterleme ve yumuşama sıcaklıkları üzerinde potasyum feldispatla yer değiştirmeye kıyasla daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda pişirilen sırlı numunelerin görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Standarda kıyasla üleksit ve kolemanit içeren

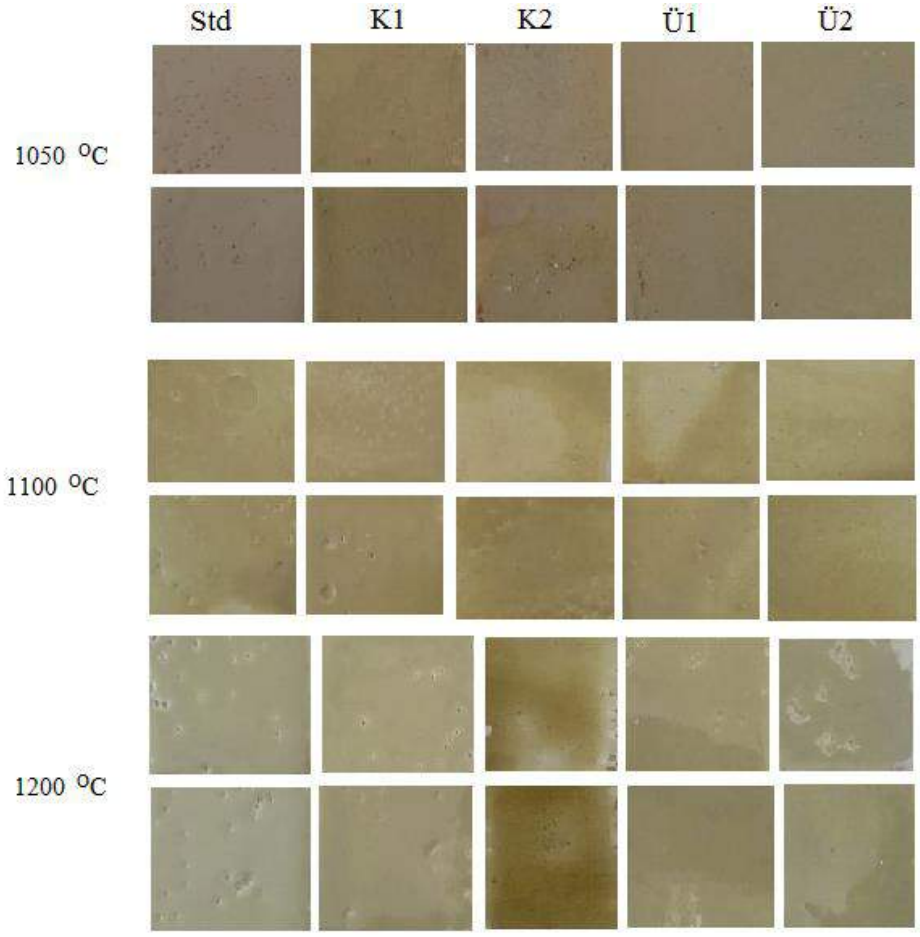
numunelerde sırın yüzeye daha iyi yayıldığı ve daha düşük sıcaklıkta bu özelliği sergilediği tespit edilmiştir. Genel olarak yüzeylerde çatlak problemi ile karşılaşılmamıştır.

Tablo 3. Hazırlanan sır kompozisyonlarının yoğunlukları

Sır kompozisyonları	Yoğunluk
Std	1649
K1	1666
K2	1643
Ü1	1649
Ü2	1658

Tablo 4. Sır kompozisyonlarının ısı mikroskobu analizi ile tespit edilen karakteristik sıcaklık değerleri

Sır Kompozisyonları	$T_{sinterleme}$ (°C)	$T_{yumuşama}$(°C)	$T_{yarı\ küreselleşme}$(°C)	T_{erime}(°C)
Std	1108	1140	1172	1262
K1	1014	1078	-	1146
K2	1042	1088	1006	1134
Ü1	1002	1070	1006	1138
Ü2	1032	1080	1008	1136



Şekil 1. Farklı sıcaklıklarda pişirilen sırlı numunelerin yüzey görüntüleri

SONUÇLAR

Bu çalışmada kolemanit ve üleksitin ergiticiler yerine kısmen vitrifiye sır reçetesinde kullanılmasının yüzey özelliklerini bozmadığı tespit edilmiştir. Isı mikroskobu analiz sonuçlarına göre, reçeteye albit ve potasyum feldispat yerine ağ.%5 ilavesi ile karakteristik sıcaklık değerlerinde (sinterleme, yumuşama, yarı küre ve erime) büyük miktarda düşüş elde edilebileceği belirlenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Kavas T., Çelik M.Y., Yücel A.Ş., Kartal A., Koyaş S., İzalatör sırı üretiminde brusit kullanılabilirliğinin araştırılması, 3.SERES Bildiriler kitabı, 232-249, Eskişehir 2005.
2. Bayer Ozturk Z., Thermal behavior of transparent wall tile glazescontaining ulexite, J.Aust.Cer.Soc. 51 69-74, 2015
3. Inger E. Bor ürünleri bor kullanım alanları ve BOREN, 3.SERES Bildiriler kitabı, 80-82, Eskişehir 2005.
4. Üncü Ü. R. ve Yerlikayalar C. Küreselleşme Sürecinde Küresel Baronların Göz Diktiği Ulusal Maden Varlığımız Bor Pazarının Yapısı, 2. Uluslararası Bor Sempozyumunda sunulmuş bildiri, Ankara 2004.
5. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. Erişim adresi: http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Bor, 2016

6. Çiğdemir G., Kara A., Kara F., Porselen karo bünyelere borik asit ilavesinin etkileri, 3.SERES Bildiriler kitabı, 589-590, Eskişehir 2005
7. Kıpcak İ., Özdemir M., Bor endüstrisi atıklarından boraks şlamının duvar karosu üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması, 3.SERES Bildiriler kitabı, 607-614, Eskişehir 2005
8. Kavas T., Önce G., Görhan G., Koyaş S., Pres tuğla üretiminde bor ve cam atık katkısının camlaştırmaya olan etkilerinin araştırılması, 3.SERES Bildiriler kitabı, 657-665, Eskişehir 2005
9. Yamık A., Bentli İ., Karagüzel C., Çınar M. & Cengiz B. The Application of Colemanite Addition to Floor Tile Glazes. Paper presented at the 17th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, Ankara, 2001.
10. Bayer Öztürk Z. Usage of colemanite in transparent wall tile glazes. Acta Physıca Polonica A, 127(4), 1079-1082, 2015.
11. Ozdemir P., Çetin E.B., Balçı M., Aşkın A., Tatar İ. Kolemanitin vitrifiye sırlarında frit yerine kulanılabilirliğinin araştırılması, Eskişehir Osmangazi Üni. Müh.Mim. Fak. Der.27, 1-8, 2019.
12. Mazura N.V. and Levitskii I.A. Use of colemanite for improving the quality of unfritted glazes, Glass and Ceramics, 65(1-2), 19-22 2008

Borlu Boya ve Yanmaz Malzemeler

Boron Dyes and Nonflammable Materials

Industrial Works and Possible Projects for Textile Fabric Production by Using Boron Compounds

Selçuk BERKEM[1], Dr. Zeynep TOPSAKAL[2], Feride KURU[3], Gülşah ÖZÇELİK[4]

[1]SM Danismanlik LTD. Sti (selcuk@smdanisman.com)

[2]National Boron Research Institute - BOREN (zeynep@boren.gov.tr)

[3]National Boron Research Institute - BOREN (fkuru@boren.gov.tr)

[4]National Boron Research Institute - BOREN (gozcelik@boren.gov.tr)

ABSTRACT

We are giving some challange and possible ideas to use boron compunds at textile fabric production in the first section. Also, Boron componds are trying to use as flame retardant in commercial application of woven cotton fabric at BOREN's laboratory and production factory in second part. ETİ MADEN's commercial products are using in this Project. At the beginning, the target is to get the specifications of Kızılay's sourced cotton fabric. We have some laboratory results.

INTRODUCTION

Textile fabric production is an important industrial branch in consumption of chemical substances. We can see various chemicals in every stage of this production chain, from the fiber to the finished product. These chemicals are mainly organic and some inorganic substances.

We do not see any boron compounds which use directly in the processes of textile production as commercial. Boric acid, borax, sodium perborate, sodium borohydride are the possible boron compounds which are in textile production due to acedemical works especially at Turkish universities. But, these projects can not be commercial in the field, yet.

If we look the properties of boron compounds which are pH buffering, softening the water, antibacteriel to eliminate the micro organisms, dissolving the coloring agents, decrease the viscosity of some formulations, flame retardancy, wax emulsifier, thermal stability, lubricity, insecticides against ants, fleas, and cockroaches, mild antiseptic, bleaches and detergents, abrasives etc., we must find the way to use these directly or indirectly((i.e graft polymerization with them, sol gel and microcapsulation)to use in textile production processes.

We start a project to get the flame retardany of 100% cotton fabrics by using some boron compound combinations at BOREN. We are using the ETI Maden's commercial products in this project.

Cotton is a combustible material which has LOI%18.4, ignation and pyrolysis temperatures as 350oC. Presence of oxygen and a high temperature (350–420 °C) can initiated combustion of cotton which can be either burning (flaming combustion)or smoldering (smolder combustion).

The common durable flame retardany of cotton fabrics can be chemical bonding to OH- group of it with certain chemicals which are Tetrakis (Hydroxymethyl) Phosphonium chloride (THPC)as Proban process and N-methylol dialkyl phosphonopropionamide as Pyrovtex process.

In this ongoing project, it is tried to conclude that ETİ Maden's commercial products with boric acid, borax pentahydrate, borax decahydrate, disodium octaborat tetrahydrate will be used. The first target of the Project is to get similiar product of Kızılay's cotton tent(520 gr/mt2) fabric.

Textile Fabric Production

Textile fabrics are most commonly woven but may also be produced by knitting, felting, lace making, net making, nonwoven process and tufting or a combination of these processes. Let us start with fibers.

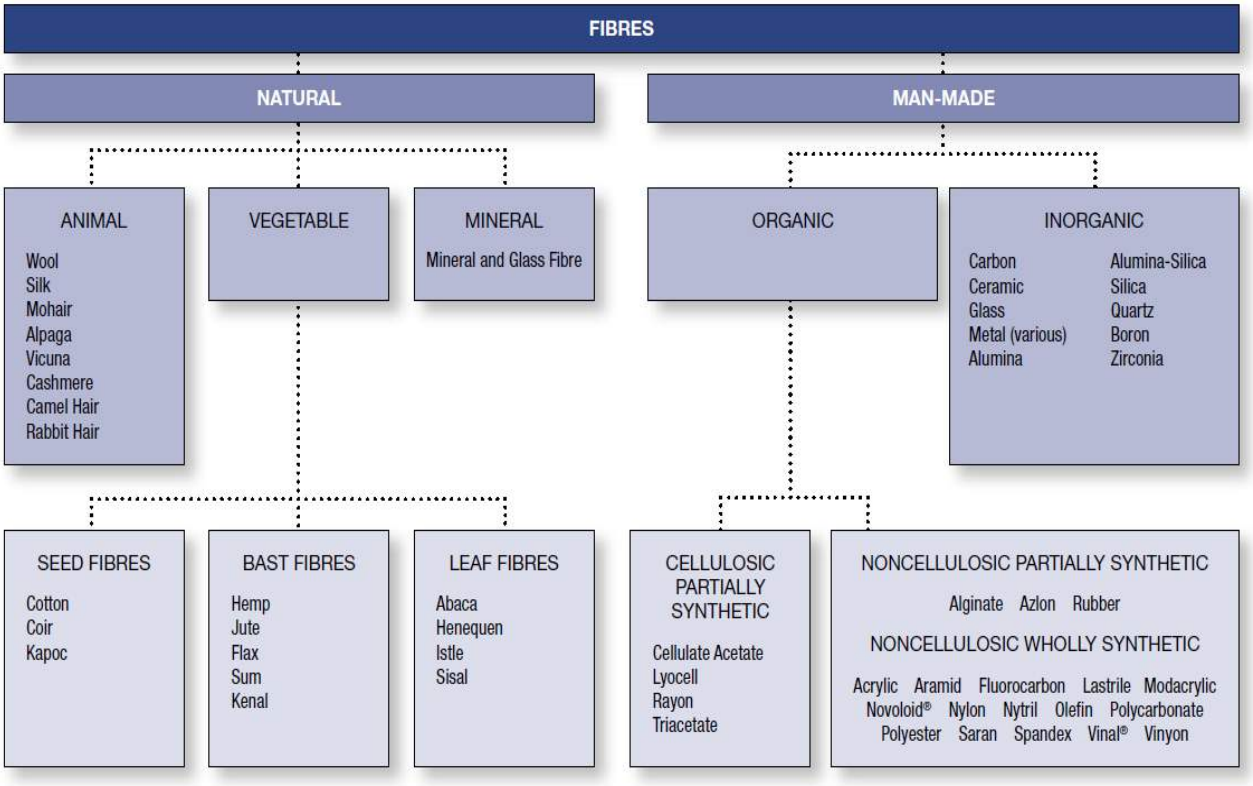


Figure 1: The common fibers in the World.

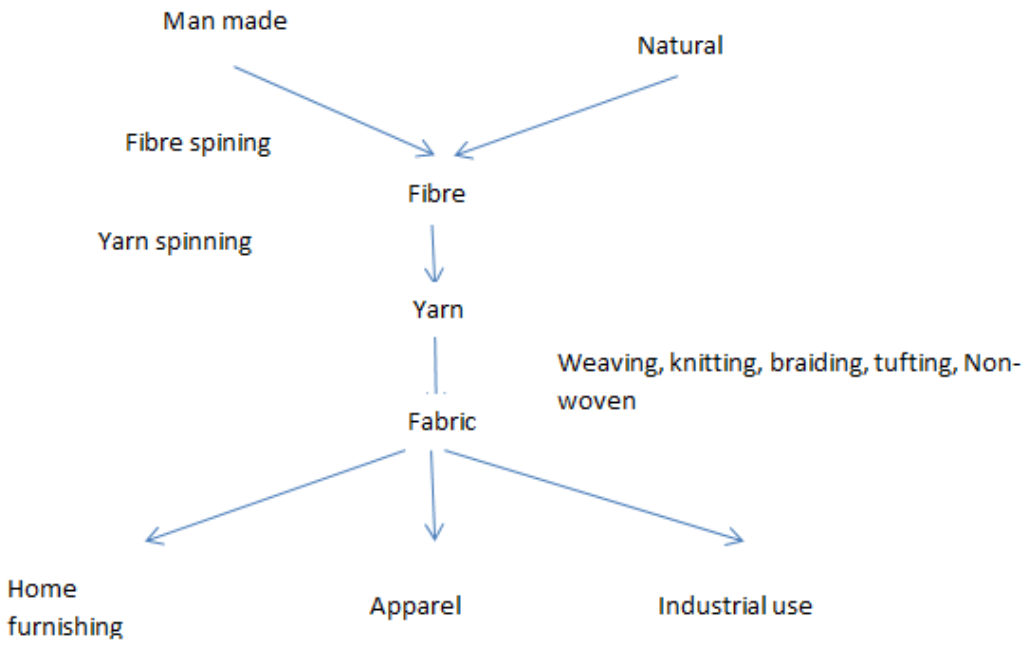


Figure 2: Basic material flow diagram for fibre to fabric process.

Chemicals Used in Textile Production Processes

Table 1. The main chemical consumption operations in this industry.

Textile operations	**Applications which are using chemicals**
Fiber Auxiliaries	Spin finish of fibers for continuous, staple, spunbond, nonwoven coning oils/texturing oils/twisting oils/warping oils
Sizing chemicals	Weaving of fabrics
Pretreatment of fabrics	Desizing, squestering, wetting, pH regulators, scouring, washing stain remover, carbonizing, optical brightener, hydrophilizing bleaching stabilizer, mercerizing
Dyeing	pH regulators, carrier for dyeing, levelling, antimigration, dyeing accelators, boiling protection and oxidazing, fixing, wetting/ washing, crack mark inhibitors, soaping & dispersing, antifoaming and deaerating, reducing, oxidizing, thickeners, print adhesives selvedge glues
Finishing	Dispersions, resins and catalysts, antistatic, product for antimicrobial finishing of cellulosic fibers, product for soil release finishing, biopolishing, water&oil repellents, sanforizing, softening, hydrophilizing, flame retardant, nonslip finish, filling and stiffening

Technical Coating&Lamination	Dispersing agents/plasticizers, antistatic, thickeners and stabilizers crosslinker for reactive copolyamides, defoamers, fine powders for hotmelt pastes, hotmelt powders for scatter coating, multi-use PU dispersions, polyacrylate dispersions, polyvinylacetate dispersions, latex dispersions, foaming, thickeners, flame retardant florocarbons
Garments	similiar applications of finishing, dyeing and coating

After discussion of these processes, we must think that there are big potential to use chemicals if we try to work with boron compounds directly or indirectly due to their specifications which can be added value for the production of textile.

Considering the increasing importance given to ecological values, for the textile industry is considered to be a new workspace is also briefly addressed the effects of boron on humans and the environment.

Flame Retardancy for Cotton Fabrics

The definitions of flame with fabrics are mainly as follows,

- Fire-proof textiles which are essentially unaffected fire. This means that they do not support fire (flame or glow) and that there is little or no chemical or physical change when the textile is exposed to flames. Few textiles fall in this category. Carbon, asbestos, basalt, PTFE and glass fibres etc. are in common use today.
- Flame resistant textile which will not support a flame after the source of ignition has been removed is said to be flame resistance. A flame resistance fabric may continue to burn by the glow mechanism although a flame does not exist.

Cotton is a combustible material which has LOI %18.4, ignation and pyrolysis temperatures as 350 ^{o}C. Presence of oxygen and a high temperature (350–420 °C) can initiated combustion of cotton which can be either burning (flaming combustion)or smoldering (smolder combustion). The intrinsic ignition time, on index of auto ignition, for cotton at 500 °C is 15.6 s,which comes down at 600 °C to 6.7 s and further at 700 °C to only 3.1 s. Cotton has an ignition temperature of 350 °C and burns readily to attain a maximum temperature of 860 °C char formation and after glow.

The burning of cellulose takes place in two ways: Flaming and glowing both processes originate from either an open flame or a hot surface (above 300 °C). In the flaming process the thermal decomposition of cellulose results in gaseous, liquid, tarry and solid products.

The competition between volatile and char formation confirms a three-stage process which depends on both temperature and the exact nature of the flame retardant present,

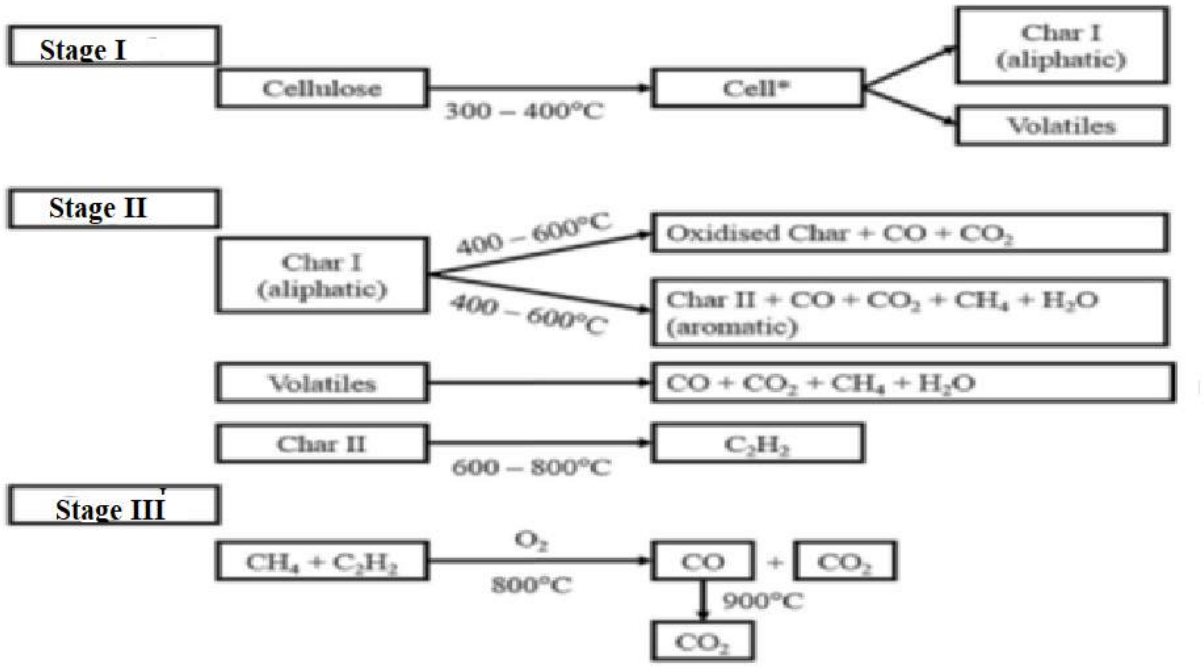


Figure 4: Overall mechanism of combustion of cotton.

Stage I: Shows the well-established competing mechanisms of char formation and volatilisation within the temperature range 300–400 °C.

Stage II: Within the range 400–600 °C, shows a competition between char oxidation and conversion of aliphatic char to an aromatic form. Volatiles from Stage I are also oxidised within this range to yield similar products to those formed from char oxidation and aromatisation.

Stage III: During the higher temperature regime of 600–800 °C, some char decomposition to acetylene occurs, while above 800 °C, this stage follows during which complete combustion of all remaining carbonaceous species to CO and CO_2 takes place.

There are four different approaches for stopping the combustion:

• Using a chemical which influences the steps of pyrolysis reaction to produce less flammable volatiles and more residual char. This method is suitable for phosphorous containing flame retarding known as chemical mechanism.

• Using a chemical which interferes with the free radical reactions that provide the heat needed for process to continue. This can be defined as gaseous mechanism.

• Using a chemical which thermally decomposes through strongly endothermic reactions to provide a heat sink on/in the fiber. This is called a thermal mechanism.
• Applying a chemical on the fibers that forms an insulation layer around the fiber at the temperature below the fiber pyrolysis temperature.

Boron compounds act in both the condensed and vapour phase as fire suppressants. Most boron complexes are Lewis acids, which promote crosslinking of the polymeric material on thermal degradation and thus minimizing decomposition and volatile combustibles. Boron compounds can also react with the hydroxyl group in polymers containing such groups (e.g. cellulose) to form a glassy ester. This ester forms a char coating on the substrate surface and reduces solid-state carbon oxidation by protecting the underlying material. They are effective in decreasing afterglow time and lengthening of ignition time. Boron compounds can also form glassy films that may inhibit mass transfer of combustible vapors.

Borates function as flame retardants, smoke suppressants, afterglow suppressants, and antitracking agents. Boron compounds such as boric acid (BA) and sodium borates are well-known flame retardants for cellulosic products. Boron compounds have two modes of flame retardant actions. Physically, borates degrade thermally to form impenetrable glassy coatings. The glasslike coatings on surface are barriers against the basic elements of fire, thus preventing further propagation of combustion

There are some requirements for commercially successful flame retardant finishes. These are as follows:
• It should not change the physical properties of textiles.
• It should not affect the aesthetics of textiles.
• After the treatment, textile's physiological properties should be retained same.
• It can be produced by simple process with conventional equipments and cheap chemicals.
• It should be durable against the repeated laundering and dry cleaning if possible due to applications of fabric.

As we know, flame retardancy of fabrics can be achieved by four methods;

- The fiber has already flame retardant like nomex, kevlar, modacryl.
- The man made yarns can be mixed with flame retardant chemical during spinning process like Trevira CS(polyester) and others.

- The fiber can react with the flame retardant creating a chemical bond between them Proban and Pyrovatex Processes.
- The fabric can be padding and/or coating process together with flame retardant chemicals.

FLAME RETADANCY OF COTTON FABRİC BY USİNG BORON COMPOUNDS (ON GOİNG PROJECT AT BOREN)

The target of Boren's Project is related to get the flame retardancy of cotton tent fabric (520 gr/mt^2) by using boron compounds without other organic and inorganic flame retardant chemicals.

We are trying to use ETI Maden's products for it. These are boric acid, borax pentahydrate, borax decahydrate, disodium octaborate tetrahydrate, boron oxide, borax (without water).

Their LOI % (limited oxygen index) values with cotton fabrics and their solubility ability with water are as follow;

Table 2.LOI % of some boron compounds with cotton fabrics as impregnated.

Boron Compounds	**Solubility gr/100 gr water at 30 ºC**	**LOI %**
Boric Acid	5	19
Borax Pentahydrate	5	21
Borax Decahydrate	7	23
Disodium Octaborate Tetrahydrate	15	39
Boron Oxide	3	19
Borax(without water)	3,5	20
Boric Acid+Disodyum Octaborate	5+15	47
Borax Pentahydrate+ DisodyumOctaborate Tetrahydrate	4+18	47
Borax Decahydrate+ DisodyumOctaborate Tetrahydrate	5+15	45
Boric Acid+Borax Pentahydrate+Borax Decahydrate+Disodium Octaborate	5+4+3+10	43-44
Boron Oxide+Borax(without water)	3+3	32
Disodium Octaborate Tetrahydrate+ Boron Oxide	10+3	40

Table 3. Melting temperatures of boron compounds.

Boron Compounds	**Melting Temperature ^{o}C**
Boric Acid	450
Borax Pentahydrate	741
Borax Decahydrate	741
Disodium Octaborate Tetrahydrate	815
Boron Oxide	450
Anhydrous Borax	741

In this Project, the team is Gulsah Ozcelik, Feride Kuru, Dr. Zeynep Topsakal, Selcuk Berkem, Doc. Dr. Abdulkerim Yorukoglu, Doc. Dr. Fatih Akkurt, Prof. Dr. Huseyin Celikkan and Prof. Dr. Metin Guru.

The application method is padding of chemicals (water based) with fabric and following drying and fixation of them.

The main chemical formulation is,

Boric Acid + Disodyum Octaborate Tetrahydrate mixture
Soft Water
Binder (water based emulsion polymer)
Fixator of binder
Urea
Water repallant
PH buffer

Table 4. The result and comparison of the trials with original Kızılay's fabric(520 gr/mt^2) as loboratory trials

	LOI %
Kızılay's Fabric	30
Laboratory trials with the same fabric	28-32

Limiting Oxygen Index (LOI) values, which represent the minimum volumetric concentration of oxygen, expressed as a percentage that will support the polymer combustion.

However, generally speaking, fibres like cotton, viscous, flax that exhibit LOI less than 21.0% (the standard oxygen content in air) are considered very flammable; they turn to be moderately flammable when LOI is within 21.0 and 25.0% (wool, polyamide and polyester) and show a limited flammability when LOI is beyond 25.0% (modacrylics, meta- and para-aramids), so that they start to pass various national and international standard tests adopted for flame retardant textiles.

The commercial trial will be arranged at one of the textile dyeing and finishing factory in future.

CONCLUSIONS

We are thinking that boron compounds can be placed in some textile chemicals which have big consumption in this industry as directly or indirectly.

These can be achieved with the colloborations of boron chemists and product development departments of textile factories.

In the BOREN's Project, we are using the chemistry of some boron compounds have advantages to get the flame retardany in textile and other products. They are effective flame retardants because impenetrable glass coatings form when they thermally degrade. The glass coatings form on the surface, and can contribute to the intumescent effect, because they exclude oxygen and prevent further propagation of combustion. The water of hydration is lost by endothermic decomposition and therefore both dilutes and cools, by absorbing the thermal energy from the flame.

We decided to use the combination of boric acid and disodium octaborate tetrahydride in our trials. The laboratory trials showed that we can achieve 28-32% LOI values as target fabric.

The Project will be going on.

REFERENCES

Akarslan F., Investigation on Fire Retardancy Properties of Boric Acid Doped Textile Materials, Acta Physica Polonica A, 2015.

Armitage P., Ebdon J. R., Hunt B. J., Jones M. S., Thorpe F. G.,. Chemical Modification of Polymers to İmprove Flame Retardance-1 The Influence of Boron-Containing Groups, Polymer Degradation and Stability, 54, 387-393, 1996.

Bilgiç M., Dayık M., Boron Propeties and Its Advantages in Textile Industry, Electronic Journal of Textile Technologies, 7, No.2, 27-37, 2013.

Buyukakinci B.Y., Sokmen N., Bayender B., Effect of sodium borhydride on microwave assisted reductive cleaning of dyed polyester fabrics, Asian Journal of Chemistry, 28, 2752-2754, 2016.

Buyukakinci B.Y., Yılmaz A., Investigation of Boric Acid and Sodium Borate Effect on Flame Retardancy of Cotton and Polyester Fabrics, Asian Journal of Chemistry, 29 (4), 893-89, 2017.

Cheek L., Wılcock A., Olsen N., Stability of a Borax- Based Smolder Retardant Finish for Cotton Upholstery Fabrics, Textile Research Journal, 1985.

Durgun G., Synthesis of Various Calcium Borates, Characterization and Investigation of Flame Retardant Effenciencies, Master Thesis, Ankara University, 2010.

Gemci R., Gülşen G., Güç Tutuşur Kumaş Üretiminde Bor Bileşiklerinin Kullanılması, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, Cilt 4 , No 1, 2010.

Horrocks R., Price D., Fire Retardant Metarial, 299-303.

Laszlo J. A., Regeneration of Dye-Saturated Quaternized Cellulose by Bisulfite-Mediated Borohydride Reduction of Dye Azo Groups: An Improved Processs for Decolorization of Textile Eastewaters, Environ. Sci. Technol., 31, 3647-3653, 1997.

Kalın B. M., Improving Fire Retardancy Specify of Textile Surfaces, Master Thesis, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği, Kahramanmaraş, 2008.

Kaya M., Alev Geciktirici ve Duman Bastırıcı Katkı Maddeleri, Osmangazi Üniversitesi Müh. Mim.Fak. Dergisi, Cilt 11, Sayı 2, 1998.

Ömeroğulları Z., Kut D., Tekstilde Güç Tutuşurluk, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 17, Sayı 1, 2012.

Meksi N., Kechida M. Mhenni F., Cotton dyeing by indigo with the borohydride process: Effect of some experimental conditions on indigo reduction and dyeing quality, Chemical Engineering Journal 131, 187-193, 2007.

Moares A.G.O., Sierakowski M. R., Amico S. C., The Novel Use of Sodium Borohydride as a Protective Agent for the Chemical Treatment of vegetable Fibers, Fibers and Polymers, 13 (5), 641-646, 2012.

Moares A.G.O., Sierakowski M. R., Abreu T. M., Amico S. C., Sodium Borohydride as a Protective Agent for the Alkaline Treatment of Sisal Fibers for Polymer Composites, Composite Interfaces, 18, 407-418, 2012.

Ringgaard M., An Investigation of the Effects of Borohydride treatments of Oxidized Cellulose Textiles, In:Strengthening the Bond: Science and Textiles, North American Textile Conservation conference, 91 – 101, 2002.

Xie, K., Gao, A., Zhang, Y., Flame retardant finishing of cotton fabric based on synergistic compounds containing boron and nitrogen, Carbohydrate Polymers, 98 (1), 706–710, 2013.

Yao J., Dou C., Wei S., Zheng M., Using ecological reducing agents instead of sodium sulphide in dyeing with CI Sulphur Black 1, Coloration Technology, 131, 379-383, 2015.

Kalsiyum Oksitten Kalsiyum Floroborat Sentezi ve Alev Geciktirici Olarak Kullanılabilirliği

Gülden Güngör[1], Duygu Y. Aydın[1], Metin Gürü[1]

[1]Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara

(guldengungor86@gmail.com, d.yilmaz@gazi.edu.tr, mguru@gazi.edu.tr)

ÖZET

Özel bor ürünleri günümüzde geniş kullanım alanına sahip teknolojinin vazgeçilmez ürünlerinden biri haline gelmiştir. Bor hidrürler, boratlar, boranlar, elementel bor ve floroboratlar bunlardan bazılarıdır. Floroboratlar; tekstilde alev geciktirici, organik reaksiyonlarda katalizör, böcek ve mantarlara karşı pestisit olarak, camlarda optik özelliği artırmak için ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada metal floroboratlardan bir tanesi olan kalsiyum floroborat, reaktant olarak kalsiyum oksit ve floroborik asit kullanılarak yaş yöntemle sentezlenmiştir. Reaktant mol oranı ve sıcaklık parametreleri incelenmiş, optimum sentez şartları belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında FTIR ve BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılmıştır. Öncelikle sabit sıcaklıkta optimum mol oranı belirlenmiş ve ($nCaO/nHBF_4$) 1:4 olarak bulunmuştur. Deneylere sabit mol oranında farklı sıcaklıklarda devam edilmiş (30 °C, 50 °C, 70 °C, 90, 100 °C) ve 90 °C'de %97 verimle kalsiyum floroborat sentezlenmiş ve optimum süre 90 dakika olarak belirlenmiştir. Sentezlenen kalsiyum floroboratın alev geciktirici özelliğini tespit etmek için farklı derişimlerde kalsiyum floroborat çözeltileri hazırlanıp kumaşlara emdirilmiş ve LOI testi yapılmıştır. LOI testi sonucunda kalsiyum floroboratın çok iyi bir alev geciktirici özellik gösterdiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum floroborat,kalsiyum oksit,floroborik asit,alev geciktirici

ABSTRACT

Special boron products have common usage and they have become irreplaceable products in technology nowadays. Some of special boron products are boron hydrides, borates, borons, elemental boron and fluoborates. Fluoroborates use in textile industry as a flame retardant, catalyst in organic reactions, pesticides towards insects and fungis, in glasses to increase the optical properties and also many other fields. In this study, calcium fluoroborate, which is one of metal fluoborates, is syhnthesised by the wet method with the use of calcium oxide and fluoroboric acid as reactants. Reactant mole ratio and temperature are investigated as parameters and optimum synthesis conditions are determined. In characterization study, FTIR and BF_4^- ion selective electrode are used. Firstly, optimum mole ratio ($nCaO/nHBF_4$) was determined at constant temperature and found as 1:4. Then experiments were continued at constant mole ratio and different temperatures (30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C, 100 °C). Calcium fluoborate was synthesized with %97 yield at 90 °C and optimum period was determined as 90 minutes. Calcium fluoborate solutions were prepared at different concentrations. The solutions were impregnated to fabrics and then LOI test was performed to determine flame retardant characteristic of calcium fluoborate. It is observed that calcium fluoborate is very good flame retardant.

Keywords: Calcium fluoborate, calcium oxide, fluoroboric acid, flame retardant

GİRİŞ

Bor ürünleri; cam sanayi, tarım, savunma sanayi, temizleme ve beyazlatma sanayi, sağlık, nükleer, seramik sanayi gibi birçok alanda kullanılırlar. Bazı özel bor ürünleri, tutuşma sıcaklığının yüksek olması, çevreyi kirletecek emisyon vermemeleri ve alev geciktirici özellikleriyle birçok çalışmaya konu olmuşlardır. Bu özel bor ürünlerinden biri floroboratlardır [1]. Pahalı bor bileşiklerini elde etmek için ucuz bor kaynaklarını kullanmak, ekonomik getiri elde etmek için oldukça önemlidir. Floroboratlar da yüksek kama değerine sahip özel bor ürünlerindendir. Floroboratlar çeşitli metotlarla üretilirler ve farklı alanlarda kullanılırlar. Metal floroboratlar ya floroborik asit ve metal tuzlardan ya da borik asit, hidroflorik asit ve metal tuzlar kullanılarak elde edilirler [2]. Floroboratlar farklı kullanım alanlarına sahiptir. Metal floroboratlar çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılırlar, özellikle çinko floroborat çok yönlü alanlarda kullanılır ve çeşitli organik reaksiyonlarda güçlü bir katalizördür [3,4]. Lityum floroborat kullanılarak elde edilen lityum-iyon hücresi neme karşı çok az duyarlıdır ve yüksek sıcaklıktaki elekrolitlerde yüksek performans gösterir [5]. Kurşun, lityum, sodyum floroborat camları nadir toprak elementleriyle kullanıldıklarında camların fiziksel özellerine katkı sağlarlar ve kristalleşmeye karşı termal stabilizasyon gösterirler [6]. Floroboratlar alev geciktirici malzemelerdir ve dumanı azaltırlar. Sentetik fiberlerde, polimerlerde, tekstil ürünlerinde vb. kullanılarak aleve karşı dayanıklılık sağlarlar [7,8]. Gelişmekte yeni alev geciktiriciler araştırma konuları için önem taşımaktadır. Birçok alev geciktirici geliştirilmekte ve ticari amaçlarla kullanılmaktadır. Alev geciktiriciler yanma esnasında buhar fazına geçerler ya da ısınma, piroliz, tutuşma ve alev yayılması esnasında kimyasal ve fiziksel mekanizmalarla yanmayı engelleyerek sıvılaşırlar. Bor bileşikleri bozunma esnasında CO ve CO_2 yerine farklı karbon formları oluştururlar ve karbon oksidasyonunu yüzeyde koruyucu bir bariyer oluşturarak engellerler. Tipik bir alev geciktirici zararlı olmayan bileşenler içermelidir. Çevresel koşullar için halojen içeren alev geciktiriciler azaltılmalıdır [9]. Bor bileşikleri alev geciktirici özellikleriyle inorganik katkı maddelerinin bir üyesidir ve alev geciktirici olarak çevre dostudurlar [10]. Ayrıca dumanı yok eder, kömürleşmeyi destekler, boyalarda aleve dayanıklı pigment olarak kullanılırlar [11].

Termogravimetrik analiz, LOI testi, UL-94 testi gibi metotlar alev geciktirici malzemelerin yanmazlıklarını ölçmek için kullanılır. Bu çalışmada LOI test metodu kullanılmıştır. LOI değeri bir materyalin havada yanmaya devam etmesi için gereksinim duyduğu % oksijen miktarı anlamına gelmektedir.

Bu çalışmanın amacı kalsiyum oksit ve floroborik asitten kalsiyum floroborat sentezidir. Çalışılan parametreler reaktant mol oranı, sıcaklık, reaksiyon süresidir. Elde edilen kalsiyum floroboratın alev geciktirici özelliği LOI test metodu ile incelenmiştir.

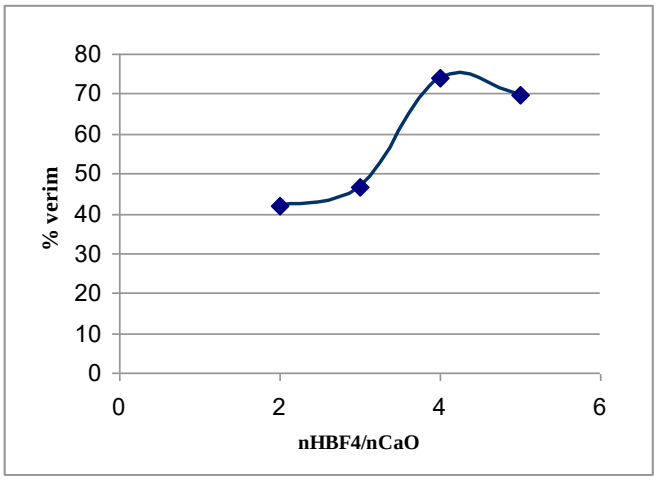
MATERYAL VE YÖNTEM

Yaş metotta, kalsiyum oksit (% 99 saflıkta Sigma-Aldrich) ve floroborik asit (%50 saflıkta ACROS Organics) reaksiyona sokulmuş, ürün FTIR ve BF_4^- iyon seçici elektrot yardımıyla ile analiz edilerek en yüksek kalsiyum floroborat miktarını veren parametreler belirlenmiştir. Kalsiyum oksit (CaO) ve floroborik asitin (HBF_4) reaktant olarak kullanıldığı Eşitlik 1'de verilmiştir. Yapılan deneylerde reaksiyonun ilerleyişini saptamak için BF_4^- iyon derişimi ölçümü yapılmıştır ve optimum reaksiyon süresi belirlenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen ürün süzülmüş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Eş. 1'de verilen reaksiyon denklemine göre oluşabilecek maksimum kalsiyum floroborat miktarı hesaplanmıştır, üretilen madde miktarı ile karşılaştırılarak verime geçilmiştir.

$$CaO + 2HBF_4 \longrightarrow Ca(HBF_4)_2 + H_2O \quad (1)$$

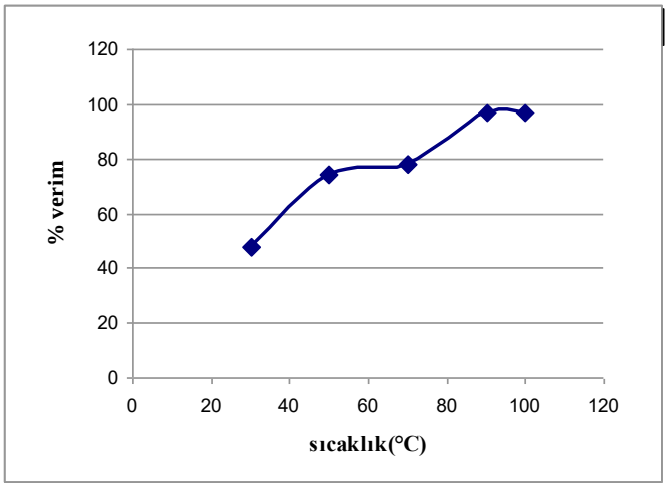
BULGULAR VE TARTIŞMA

Optimum koşullar belirlenirken; reaktant mol oranı, sıcaklık ve süre parametreleri çalışılmıştır. Reaktant mol oranının (nHBF4/nCaO) 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 olduğu durumlar çalışılarak optimum mol oranı belirlenmeye çalışılmıştır. Sıcaklık 50 °C ve karıştırma hızı 400 rpm olarak sabit tutulmuştur. Bu koşullarda elde edilen madde süzülmüş oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmıştır. Reaktant mol oranının verim üzerine etkisi Şekil 1' de verilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü üzere en yüksek verim 4:1 reaktant mol oranında elde edilmiş ve %74 verimle kalsiyum floroborat sentezlenmiştir.



Şekil 1. Reaktant mol oranının (nHBF4/nCaO) verim üzerine etkisi

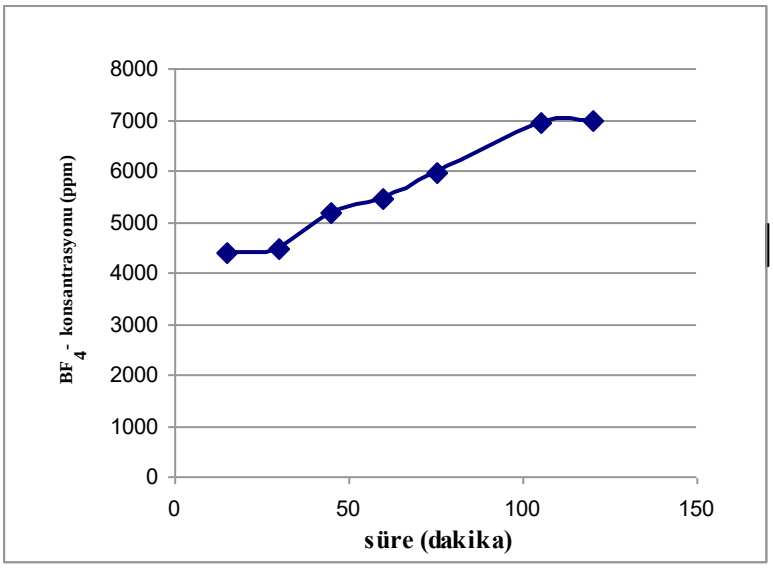
Optimum sıcaklık belirlenirken, sabit reaktant mol oranında farklı sıcaklıklarda (30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C, 100 °C) ve 400 rpm sabit karıştırma hızında deneylere devam edilmiştir. Her bir reaksiyon sonucunda oluşan madde miktarından verime geçilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen verim değerleri Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Verimin sıcaklıkla değişimi

Şekil 2'de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça verim artmıştır. 90 °C ve 100 °C de elde edilen madde miktarları yaklaşık aynı miktardadır. 4:1 reaktant mol oranı ve 90 °C 'de %97 verimle kalsiyum floroborat üretilmiştir.

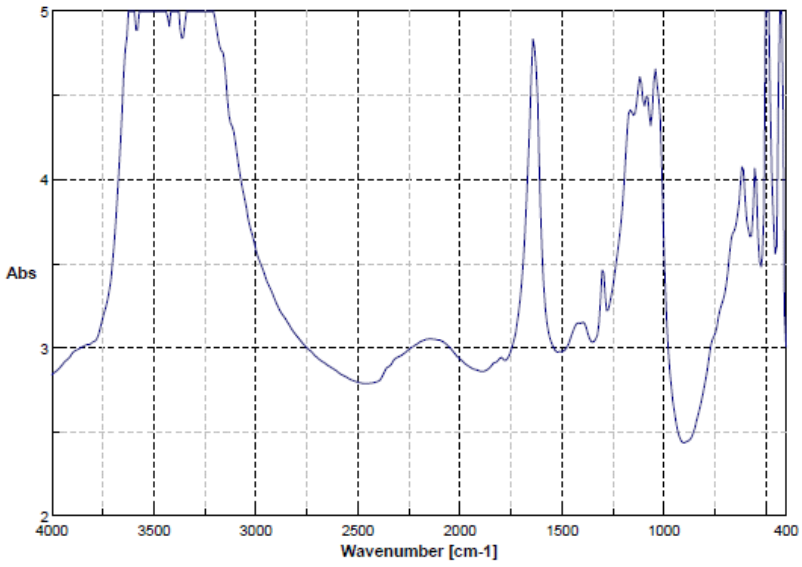
4:1 reaktant mol oranı ve 90°C sıcaklık şartlarında çalışıldığında belli aralıklarla çözeltiden 1 ml numune alınmış ve 100 ml' ye seyreltilmiştir. BF_4^- iyon seçici elektrot kullanılarak iyon metrede BF_4^- konsantrasyonu okunmuştur. BF_4^- konsantrasyonun zamana bağlı olarak değişen değerleri Şekil 3'te verilmiştir. BF_4^- konsantrasyonu 90. dakikadan sonra yaklaşık aynı değerde kalmıştır.



Şekil 3. Süreye bağlı BF_4^- konsantrasyonu değişimi(90°C)

Yaş yöntemle optimum koşullarda sentezlenen kalsiyum floroborat saflaştırma işlemi için kalsiyum floroboratın suda çözünürlüğünden yararlanılmıştır. Elde edilen ürün 40°C'de suda çözülmüş, süzülmüş ve kurutulmuştur. Daha sonra FTIR cihazında analiz edilmiştir. FTIR spektrumunda B-F bağı piki 1000-1100 cm^{-1} aralığındadır. Alınan numunenin FTIR spektrumu Şekil 4'de verilmiştir

FTIR spektrumunda B-F bağı piki görülmektedir.



Şekil 4. Sentezlenen kalsiyum floroboratın FTIR spektrumu

Çalışmanın son aşamasında optimum koşullarda elde edilen kalsiyum floroborat kristallerinin kritik oksijen indisi (limited oxygen index, LOI) belirlenmiştir. LOI testi için 9x2 cm' lik kumaşlar hazılanarak ASTM D 2863 standartına 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. 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 deneyler sonucunda katkısız çadır kumaşının sahip olduğu LOI değeri 16 iken, %20' lik kalsiyum floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın LOI değeri 23, % 50'lık kalsiyum floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın LOI değeri 32,'dir.

SONUÇLAR

Yapılan çalışmada kalsiyum floroborat kalsiyum oksit ve floroborik asit reaktant olarak kullanılarak yaş yöntemle kalsiyum floroborat sentezlenmiştir. Çalışılan parametreler reaktant mol oranı,reaksiyon süresi ve sıcaklıktır. Optimum koşullar belirlenirken üretilen madde miktarı belirleyici olmuştur.. Sabit sıcaklıkta farklı reaktant mol oranlarında (2:1, 3:1, 4:1, 5:1) deneylere başlanmış optimum mol oranı 4:1 olarak bulunmuştur. Bulunan optimum mol oranı ile farklı sıcaklıklarda (30 °C, 50 °C, 70 °C,90 °C,100 °C) deneylere devam edilmiştir. Optimum sıcaklık 90 °C olarak bulunmuştur. Süre optimizasyonunda belirli aralıklarla çözeltiden numuneler alınmış ve suda çözülürek BF_4^- derişimi belirlenmiştir. Derişimin sabitlendiği süre optimum süre olarak alınmıştır. Literatürde floroboratların sentez yöntemlerine dair pek fazla çalışma yapılmamıştır. Kalsiyum floroboratın yaş yöntemle sentezine dair bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. LOI testi maddelerin alev geciktirici karakteristiğini ortaya koyan önemli testlerden biridir. Kalsiyum floroborat emdirilmiş kumaşlara LOI testi uygulanmış, kalsiyum floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmiştir. Yapılacak testler için kumaşlara farklı % derişimlerde hazırlanan çözeltiler (%20, %50) emdirilmiş ve kumaşlar kurutulmuştur. Katkısız kumaşın LOI değeri 16 bulunurken ; %20 ve %50 kalsiyum floroborat içeren çözeltiler emdirilip kurutulmuş kumaşların LOI değerleri sırasıyla 23 ve 32 olarak bulunmuştur. Sonuçlar ışığında kalsiyum floroboratın çok iyi alev geciktirme özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] Booth H. S., Martin D. R., Boron Trifluoride And Its Derivatives, Wiley, Newyork, 1949.

[2] Papcun J. R., Fluorine compounds, inorganic, fluoroboric acid and fluoroborates. "In:Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, New York, 2000.

[3] Sarkar A., Santra S., Kundu S. K., Ghosal N. C., Hajra A., Majee A., Zinc tetrafluoroborate: a versatile and robust catalyst for various organic reactions and transformations. Synthesis, 47, 1379-1386, 2015.

[4] Pujala B., Rana S., Chakraborti A. K., 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", J.Org.Chem. 76(21), 8768-878, 2011.

[5] Zhang S. S., Xu K., Jow T. R., Study of LiBF 4 as an electrolyte salt for a li-ion battery. J Electrochem Soc. 149(5), A586–A590, 2002.

[6] Rayappan I. A., Marimuthu K., Structural and luminescence behavior of the Er 3+ doped alkali fluoroborate glasses. J. Non-Cryst. Solids. 367, 43–50, 2013.

[7] Wilkie C. A., Morgan A. B., Fire retardancy of polymeric materials. 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2009.

[8] Fidell L. I., Brook B., Fire-resistant finish for textiles comprising zinc fluoroborate,Patent US 357734, 1971.

[9] Lu S.Y., Hamerton I., Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. Prog. Polym. Sci. 27(8), 1661-1712, 2002.

[10] Dogan M., Unlu M., Flame retardant effect of boron compounds on red phosphorus containing epoxy resins. Polym Degrad Stab. 99, 12-17, 2014.

[11] Ayar B., Gürü M., Çakanyıldırım Ç., Solid phase synthesis of anhydrous zinc borate from zinc and boron oxide and utilization as a flame retardant in dye and textile. GU. J. Sci. 27(3), 987-991, 2014.

Mekanokimyasal ve Yaş Yöntemle Kurşun Floroborat Üretiminin Optimizasyonu

Hatice KURT[1], Metin GÜRÜ[1], Duygu YILMAZ AYDIN[1], Fatih AKKURT[2], Hacer İÇEN[3], Feride KURU[2], Abdülkerim YÖRÜKOĞLU[2]

[1]Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, ANKARA

(haaticeekurt@gmail.com, mguru@gazi.edu.tr, dyilmaz@gazi.edu.tr)

[2]Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, ANKARA (fatih@boren.gov.tr, fkuru@boren.gov.tr, kerim@boren.gov.tr)

[3]Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, OSMANİYE (hacericen@osmaniye.edu.tr)

ÖZET

Kurşun floroborat iki farklı üretim yöntemine göre sentezlenmiştir. Bu yöntemlerden biri olan mekanokimyasal yöntemle kurşun floroborat sentezinde, kurşun florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmıştır. Sabit reaktant mol oranı (n_B / n_{PbF2}) 1:1 ile farklı sürelerde (360, 1000, 2000, 4000, 5000 dk) bilyalı değirmende deneyler gerçekleştirilmiştir. Spex marka öğütme cihazında yapılan deneyler sonucu elde edilen numunelerin karakterizasyonu FTIR, TGA-DTA ve XRD ile yapılmıştır. Sadece 4000 dakikada B-F piki gözlenmiş olup diğer şartlarda reaksiyon gerçekleştirilememiştir. Diğer bir yöntem olan yaş yöntemle kurşun floroborat sentezine göre reaktant olarak kurşun oksit ve floroborik asit kullanılmıştır. Optimum mol oranı ve sıcaklık belirlendikten sonra farklı sürelerde (30, 60, 75, 90, 100, 110 dk) gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda optimum sürenin 100 dakika olduğu görülmüştür. Karakterizasyon çalışmalarında BF_4^- iyon seçici elektrot ve FTIR kullanılmıştır. TGA-DTA ile üretilen maddenin termal özellikleri incelenmiştir. Optimum şartlarda % 97 verimle kurşun floroborat sentezlenmiştir. Ayrıca optimum koşullarda elde edilen numuneden farklı derişimlerde numuneler hazırlanmış ve kumaşlara emdirilerek kurşun floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmek üzere LOI testi gerçekleştirilmiştir. Yapılan LOI testi sonucu kurşun floroboratın çok iyi bir alev geciktirici olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kurşun floroborat, mekanokimyasal yöntem, BF_4^- iyonu

ABSTRACT

Lead fluoroborate was synthesized according to two different production methods. Lead fluoride and elemental boron were used as reactants for synthesis of lead fluoroborate by the mechanochemical method which is one of these methods. The experiments were conducted at fixed reactant molar ratio (n_B / n_{PbF2}) of 1:1 with different reaction time (360, 1000, 2000, 4000, 5000 min) in a ball mill. FTIR, TGA-DTA and XRD were used for the characterization studies. B-F peak was observed only in 4000 minutes and no reaction was performed under other conditions. Lead oxide and hydrofluoroboric acid were used as reactants for the other method. After determining of the optimum mole ratio and temperature, the experiments were conducted at different times (30, 60, 75, 90, 100, 110 min) and it was observed that the optimum time was 100 minutes. BF_4^-ion selective electrode and FTIR were used in characterization studies. Thermal properties of the substance produced by TGA-DTA were investigated. Lead fluoroborate was synthesized with 97% yield. In addition, lead fluoroborate solutions were prepared at different concentrations and the LOI test was performed to investigate the flame

retardant property of the lead fluoroborate by impregnating the fabrics. As a result of LOI test, it was observed that lead fluoroborate is a very good flame retardant.

Key words: Lead fluoroborate, mechanochemical method, BF_4^- ion

GİRİŞ

Türkiye bor rezervi bakımından dünyada ilk sırada yer almaktadır ve dünya bor rezervinin % 72'si ülkemizde bulunmaktadır. Bor ürünleri, sağlık, yakıt, atık temizleme, tarım, cam, seramik, temizleme ve beyazlatma, sanayi gibi çok çeşitli alanlarda ve endüstride alev geciktirici malzeme olarak kullanılmaktadır. Özel bor ürünlerinden bir tanesi floroboratlardır. Floroboratlar genellikle ateşe dayanıklı malzeme üretiminde, metal işleme endüstrisinde, elektronik devre üretimi, galvanik banyolarda ve organik sentezlerde kullanılır. Floroboratlar, nitron veya tetraphenylarsonsium klorür kullanılarak gravimetrik olarak analiz edilir. Floroborat iyon seçici elektrot geliştirilmiştir [1]. Metal floroborat çözeltileri kaplama çözeltileri ve katalizör olarak kullanılır [2]. Floroboratlar; tekstil alanında alev geciktirici olarak, polimerizasyon reaksiyonlarında ve organik sentezlerde katalizör olarak, böcek ve mantarlara karşı pestisit olarak, kaplama çözeltilerinde, camlarda optik özellik arttırıcı olarak ve daha birçok alanda kullanılmaktadırlar [3]. Alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılan malzemeler yangınlarda can ve mal kaybını azaltmak için 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 [4]. Bor içeren alev geciktiriciler bu alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bor içerikli yanma önleyiciler, antimon oksit gibi geleneksel yanma önleyicilere göre daha ucuz ve toksik özelliği daha az olan maddelerdir [5-6]. Limit oksijen indeksi, belirli deney şartlarında, dik konumdaki deney numunelerinin yanmalarının devamı için, azot ve oksijen gaz karışımlarında, bulunması gerekli en düşük oksijen konsantrasyonu olarak açıklanmaktadır. Sonuçlar, hacimce % oksijen cinsinden verilmektedir [7]. LOI değeri 25’ ten büyük olan materyal havada genelde kendiliğinden sönmekte; 25’ ten küçük olan ise çok kolay yanmaktadır [8].

Bu çalışmada özel 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.

YÖNTEMLER

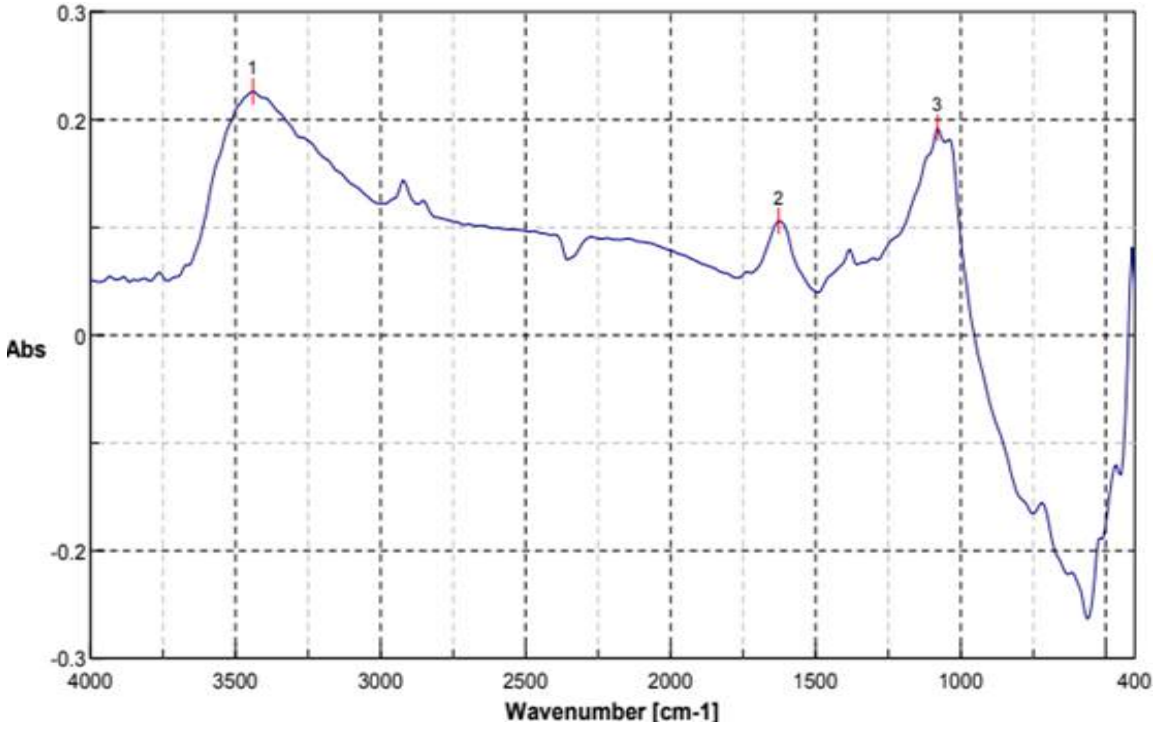
Bir metal floroborat çeşidi olan kurşun floroboratın sentezi iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri olan mekanokimyasal yöntemle kurşun floroborat sentezinde, kurşun florür ve elementel bor reaktant olarak kullanılmıştır. Diğer bir yöntem olan yaş yöntemle kurşun floroborat sentezine göre reaktant olarak kurşun oksit ve hidrofloroborik asit kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Mekanokimyasal yöntemle B/PbF_2 sabit mol oranı 1:1 ile farklı sürelerde (360, 1000, 2000, 4000, 5000 dk) bilyalı değirmende aşağıda verilen reaksiyon denklemine göre kurşun floroborat sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon Eşitlik 1’de verilmiştir.

$$4PbF_2 + 2B \longrightarrow Pb(BF_4)_2 + 3Pb \qquad (1)$$

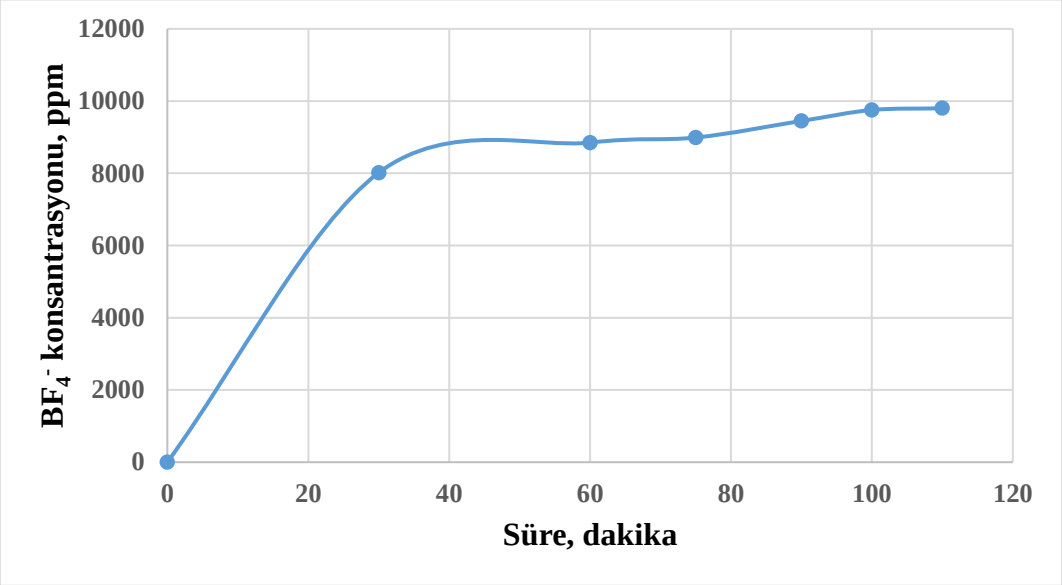
Spex tipi öğütme cihazında, yapılan deneyler sonucu elde edilen numunelerin karakterizasyonu FTIR, TGA-DTA ve XRD ile yapılmıştır. 4000 dakikada B-F pikinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Öğütme süresi 4000 dakika olan numune için FTIR spektrumu Şekil 1' de verilmiştir. B-F bağı piki FTIR spektrumunda 1000-1100 cm^{-1} bandındadır. Şekil 1'de görüldüğü üzere 3 nolu pik B-F pikidir.



Şekil 1: Öğütme süresi 4000 dakika olan numune için FTIR spektrumu

Farklı parametreler denenerek yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yaş yöntemle kurşun floroborat sentezi için optimum değerler belirlenmiştir. Yaş yöntemde kullanılan reaksiyon Eşitlik 2'de verilmiştir. Optimum mol oranı belirlenirken farklı mol oranlarında (($nHBF_4$ / nPbO): 2:1, 2,25:1, 2,5:1, 3:1, 3,5:1) ve sabit 50 °C' de deneylere devam edilmiştir ve 3:1 reaktant mol oranında % 97 verimle kurşun floroborat sentezlenmiştir. Sabit reaktant mol oranında ve farklı sıcaklıklarda (30 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C) deneylere devam edilmiştir. Optimum sıcaklıklığın 50 °C olduğu saptanmıştır. Optimum mol oranı 3:1 ve sıcaklık 50 ºC olarak bir önceki çalışmamızda belirlenmiştir [9]. Optimum mol oranı ve sıcaklık belirlendikten sonra farklı sürelerde (30, 60, 75, 90, 100, 110 dk) deneylere devam edilmiştir. Süreye bağlı olarak, BF_4^- iyon konsantrasyonu değişimi Şekil 2' de verilmiştir.

$$PbO + 2HBF_4 \longrightarrow Pb(BF_4)_2 + H_2O \qquad (2)$$



Şekil 2: Süreye bağlı BF_4^- iyonu konsantrasyon değişimi, (n_{Pb0} / n_{HBF4}): 1:3; sıcaklık 50 ° C

Şekil 2' de görüldüğü gibi 100 dakikadan sonra konsantrasyon artışının çok değişmediği görülmüş ve optimum süre 100 dakika olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda % 97 verim ile kurşun floroborat elde edilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında BF_4^- iyon seçici elektrot ve FTIR kullanılmıştır. TGA-DTA ile üretilen maddenin termal özellikleri incelenmiştir.

Yaş yöntem ile optimum koşullarda elde edilen kurşun floroborattan farklı derişimlerde numuneler hazırlanmış ve kumaşlara emdirilerek alev geciktirici özelliği incelenmek amacıyla LOI testi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1: LOI testi sonuçları

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

Tablo 1' de görüldüğü üzere işlem görmemiş kumaşın LOI değeri 16 iken, % 25' lik çözelti emdirilmiş numunede 36' ya ve % 40' lık çözelti emdirilmiş numunede 38' e yükseldiği görülmüştür. Yapılan LOI testi sonucu kurşun floroboratın çok iyi bir alev geciktirici olduğu gözlemlenmiştir.

SONUÇLAR

Yapılan çalışmada kurşun floroborat iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Mekanokimyasal yöntemle sentez metodunda reaktant olarak kurşun florür ve elementel bor kullanılmıştır ve bilyalı değirmende 4000 dakika reaksiyon süresinde B-F bağı piki elde edilmiştir. Yaş metotla optimum şartlarda (3:1, 50 °C ve 100 dakika) % 97 verimle kurşun floroborat sentezlenmiştir. Sentezlenen kurşun floroboratın farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve kumaşlara emdirilerek kurşun floroboratın alev geciktirici özelliği incelenmek üzere LOI testi gerçekleştirilmiştir. İşlem görmemiş kumaşın LOI değeri 16 iken % 40 derişimde kurşun

floroborat çözeltisi emdirilen kumaşın LOI değeri 38 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre kurşun floroboratın çok iyi bir alev geciktirici olduğu gözlemlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Proje no: 2017-30-06-30-002 olan "Bazı Metal Floroboratların Sentezi ve Alev Geciktirici Etkilerinin Belirlenmesi" isimli projeyle desteklerinden dolayı BOREN' e teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Rapcun, J. R., Fluorıne Compounds, Inorganıc, Fluoroborıc Acıd And Fluoroborates , Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1-10, 2000.

2. Çınkı, M., Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği, Ankara Ticaret Odası Yayını, Ankara, s. 8-10, 2001.

3. Yılmaz Aydın, D., Çinko floroborat sentezi ve alev geciktirici olarak kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16-17, 2015.

4. Ozpeker, Ö., Bor Yataklarının Değerlendirilmesi Türkiye Borat Yatakları, İstanbul Teknik ÜniversitesiMaden Fakültesi, 16-3, 2001.

5. Lu, S.Y., Hamerton, I., Recent developments in the chemistry of halogen- free flame retardant polymers, Prog. Polym. Sci. 27; 1661–1712, 2002.

6. Lewin, M., Flame Retardancy of Polymeric Materials, Chem Oggi – Chem Today, 6–7; 15-4, 1997.

7. Anon., 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, 2012.

8. Gómez-Ordó, E., Rupérez, P., FTIR-ATR spectroscopy as a tool forpolysaccharide identification in edible brown and red seaweeds, Food Hydrocoll, 25, 1514-1520, 2011.

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

Bor Esaslı İndirgeme Ajanının İndigo Boyama Prosesinde Emdirme Yöntemiyle Uygulanması

G. Özkarademir[1] , M.Erkoç[1] , D. Şarapnal[1]

[1]Çalık Denim Tekstil A.Ş ARGE Merkezi, 44900 Yeşilyurt-Malatya/TÜRKİYE
(gurkan.ozkarademir@calikdenim.com)

ÖZET

İndigo uzun yıllardan beri denim kumaşların renklendirilmesinde kullanılan bir küp boyarmaddedir. Konvansiyonel denim boyama yöntemlerinde temel indirgeme ajanı olarak sodyum hidrosülfit kimyasalı kullanılır. Sodyum hidrosülfitin maliyet açısından avantajlı olması işletmeler tarafından tercih sebebi olmasına karşın havadaki oksijenden etkilenerek bozunması ve kararlılığını çabuk kaybetmesi boyama verimliliğinin düşmesine neden olmaktadır. Bu durum alternatif indirgeme ajanlarının araştırılması ihtiyacını doğurmuştur.

Bu çalışmada sodyum borhidrürün indigo boyama işlemlerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. İndigo boyama işleminde sodyum hidrosülfit ve sodyum borhidrür indirgen kimyasal olarak kullanılmış ve hazırlanan çözeltiler emdirme yöntemiyle pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Sonuçların analizi için renk verimliliği ve haslık testleri yapılmıştır.

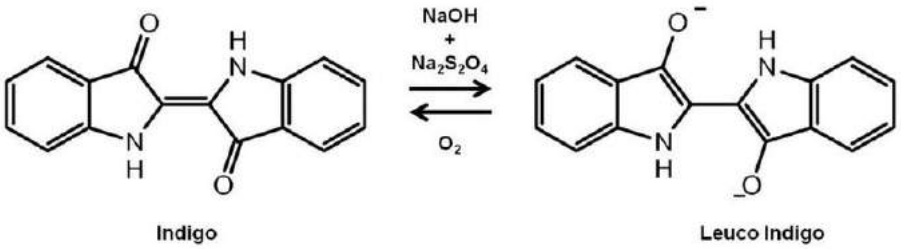
ABSTRACT

For many years, Indigo has been used in the dyeing of denim fabrics. Sodium hydrosulphide chemical is used as the main reducing agent in conventional denim dyeing methods. Although sodium hydrosulfite is advantageous in terms of cost, it is preferred by enterprises it causes degradation of dyeing stability and loss of stability due to oxygen degradation in air. This has led to the need to explore alternative reducing agents.

In this study, the usability of sodium borohydride in indigo dyeing processes was investigated. In the indigo dyeing process, sodium hydrosulfite and sodium borohydride were used as reducing chemicals and the prepared solutions were applied to cotton fabrics by impregnation method. Color efficiency and fastness tests were performed for the analysis of the results.

GİRİŞ

İndigo, denim kumaşların boyanmasında en çok kullanılan boyarmaddedir. İndigo boya suda çözünmeyen bir kimyasal yapıya sahiptir. Suda çözünmesi Şekil 1'de gösterildiği gibi ancak alkali ve indirgen ortamda mümkündür ve suda çözünen formuna leuco indigo adı verilmektedir. İndigo boyanın kromofor grupları (C=O) indirgenince reaksiyon bir renk değişikliği ile devam eder. Mavi renkli indigo, leuco bileşiğine indirgendiğinde çözelti sarı renkli olur. Sarı renkli bu bileşik selülozu boyar ve lif üzerindeki bu indirgenme ürünü hava oksijeni tarafından mavi renkli indigoya yükseltgenir. İndigo boyama işleminde genellikle indirgen madde olarak sodyum hidrosülfit kullanılmaktadır. Hidrosülfit atmosferik oksijene karşı hassas olduğundan, ortamda her zaman hidrosülfit fazlası olmalıdır. Alkali ortamda, atmosferik oksijen varlığı söz konusuyken hidrosülfit kostiği tüketerek okside olur. Küpleme sırasında indirgenerek leuco şeklini alan indigo, oksidasyon işleminde okside indigo haline dönüşür [1].



Şekil 1. İndigo boyanın indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu [2]

İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan borhidrürler içerisinden en çok bilineni sodyum borhidrürdür. Sodyum borhidrür, kâğıt hamurunun ağartılmasında, tekstil endüstrisinde atıkların indirgenmesinde ve renklerin iyileştirilmesinde, ilaç endüstrisinde vitamin, antibiyotik vb. özel kimyasalların üretiminde güçlü bir indirgen madde ve hidrojen kaynağı olarak kullanılmaktadır. Aldehit, keton, peroksit ve metalleri indirgeme özelliğiyle organik kimyasalların saflaştırılmasında da kullanılmaktadır. Çevre kirliliğine neden olan kurşun ve cıva gibi ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında yine sodyum borhidrürün indirgen özelliğinden yararlanılmaktadır [3].

Literatürde yapılan bir çalışmada, %100 pamuklu örme bir kumaşa indigo boyama işlemi sırasında indirgeyici olarak sodyum borhidrür kullanılmıştır. Sodyum borhidrür kullanılmasının boya alımını arttırdığını, iyi renk verimliliğinin olduğunu ve haslıklarda iyileşme sağladığını gözlemlemişlerdir [Buyukakıncı ve Sokmen, 2017].

Diğer bir çalışmada, yarı pigmentasyon metoduna göre %100 pamuklu kumaşa hidrosülfit ve sodyum borhidrürün farklı konsantrasyonlarını kombine ederek boyama yapmışlardır. Sonuç olarak küp boyamada tek başına etkin olmayan sodyum borhidrürün, hidrosülfit ile beraber düşük oranlarda kullanıldığında çok daha etkin boyama sonuçları verdiğini gözlemlemişlerdir [Yılmazer ve Kanık, 2010].

Çektirme yöntemi ile yapılan aplikasyonun temeli, mamulün yüksek flotte oranında uzun süre muamele edilmesine dayanmaktadır. Bu işlem sırasında diğer uygulama yöntemlerinden farklı olarak uygulama ile birlikte reaksiyon da meydana gelmektedir. Emdirme yöntemi, tekstil mamulünün bir tekne içerisinden kısa sürede geçirilip sıkılması şeklinde yapılmaktadır [6]. Emdirme için kullanılan en basit ve yaygın makine fulardır. Çektirme yönteminin işlem süresinin uzun olması, su ve enerji tüketiminin fazla olması gibi dezavantajlarından dolayı emdirme yönteminin daha avantajlı olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada, indigo boyama işleminde sodyum borhidrürün mevcut indirgeyici kimyasallara alternatif olarak kullanımı araştırılmıştır. İndigo boyanın indirgenmesi için sodyum borhidrür ve sodyum hidrosülfit kullanılarak farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Boyama işleminde gerekli olan alkali ortam şartları için pH ve indirgeme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla mV değerleri ölçülmüştür. Pamuklu kumaşlara emdirme yöntemiyle boyama işlemi uygulanmıştır. Sonuçlar renk verimliliği ve haslıklar açısından değerlendirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada, İndigo C.I 73000 Vat Blue boyası, sodyum hidrosülfit, sodyum borhidrür ve ikisinin farklı konsantrasyonlardaki kombinasyonları ile hazırlanan çözeltilerle indirgenerek, çözgüsü ve atkısı %100 pamuk olan 233 g/m^2 ağırlığındaki dokuma kumaş üzerine emdirme yöntemiyle uygulanmıştır. Boyama işlemi 27 °C sıcaklıkta, iki tekne daldırma olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Boyama işleminden sonra kumaşlara iki tekne yıkama ve ardından 140 °C'

de kurutma yapılmıştır. Çözeltiler Tablo 1'de gösterildiği gibi hazırlanmıştır ve her bir çözeltinin redoks potansiyeli (mV) ve pH değerleri ölçülmüştür.

Tablo 1. Hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonu

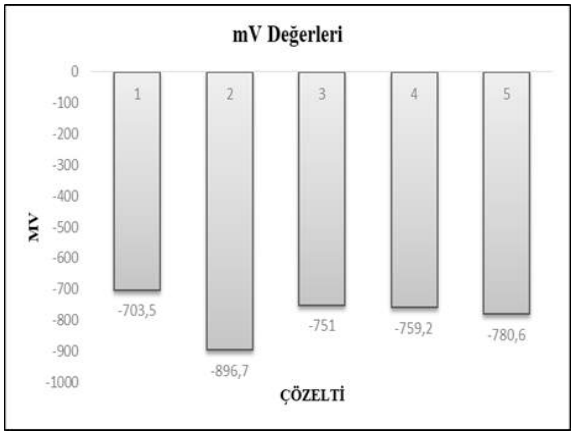
Konsantrasyon (g/L)	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Sodyum Hidrosülfit ($Na_2S_2O_4$)	**8.5**	-	**6.8**	**4.25**	**1.7**
Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$)	-	**8.5**	**1.7**	**4.25**	**6.8**
Dispergatör	5	5	5	5	5
İyon Tutucu	5	5	5	5	5
İndigo Blue Granüler	10	10	10	10	10
Kostik (NaOH)	6	6	6	6	6
Islatıcı	5	5	5	5	5

Ölçümler ve Testler

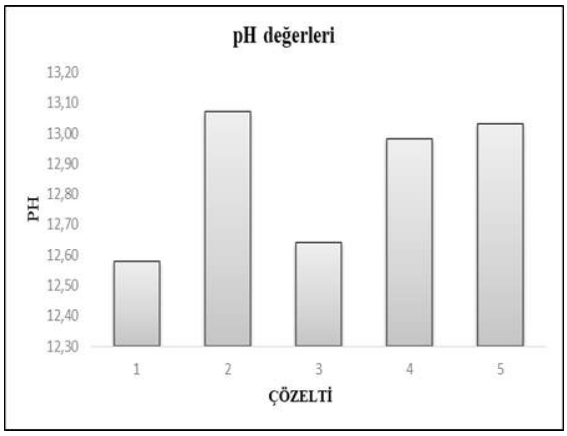
Boyama işleminde laboratuvar tipi Pad Batch boyama makinesi kullanılmıştır. Boyama işlemi 2 bar sıkma basıncı ve 0,75 m/dk hız ile gerçekleştirilmiştir. pH ve mV değerlerinin ölçümünde Mettler Toledo seven compact cihazı kullanılmıştır. Sürtme haslığı testleri için AATCC 8, yıkama haslığı testleri ISO 105 C06, ter haslığı ISO 105 E04 ve su haslığı testleri ISO 105 E01 standartlarına göre yapılmıştır. Boyanmış kumaşların renk değerleri, İndigo Vat Blue boyası için maksimum spektrum piklerinin elde edildiği 630nm dalga boyunda, Benchtop Ci7800 marka spektrofotometre cihazında beş tekrarlı olacak şekilde ölçülmüştür. Renk ölçüm analiz metodu olarak CIELAB kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

İndirgeme potansiyelinin bir ölçütü olan redoks değerleri (mV) Şekil 2'de gösterilmiştir. Ayrıca boyama verimliliğinin en önemli parametrelerinden biri olan pH değerleri de Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Çözeltilerin mV değerleri



Şekil 3. Çözeltilerin pH değerleri

Bu sonuçlara göre en iyi redoks potansiyelinin 2 numaralı çözeltide olduğu gözlemlenmiştir. Ancak sodyum borhidrür tek başına kullanıldığında yüksek redoks potansiyeline sahip olmasına rağmen indigo boyanın yapısına uygun olmadığı için selüloza bağlanması yetersiz olmuştur. Bu nedenle renk verimliliğinin daha düşük olduğu mamül kumaşta da görülmüştür. Sodyum hidrosülfit ile farklı oranlarda kullanılan çözeltilerde daha iyi boyama sonuçlarının elde edildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca pH değerlerinin boyama işlemi için gerekli olan alkali şartlara uygun aralıkta olduğu ölçülmüştür. Şekil 4' te mamül kumaşların görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4. Mamül kumaşların görüntüleri

Kumaşların renk değerlendirmeleri için spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Standart olarak yalnızca sodyum hidrosülfitin kullanıldığı 1 numaralı kumaş seçilmiş olup, diğer kumaşlara göre renk değerlendirmeleri yapılmıştır. Tablo 2' de mamül kumaşların renk değerleri verilmiştir.

Tablo 2. Mamül kumaşların renk değerleri

STANDART	**L***	**a***	**b***		**K/S (630 nm)**
MAMÜL-1	24.76	2.18	-20.53		**17.08**
NUMUNE	**DL***	**Da***	**Db***	**%STR-SUM**	**K/S (630 nm)**
MAMÜL-2	24.64 Daha Açık	-2.85 Daha Yeşil	10.24 Daha Sarı	17.72	2.35
MAMÜL-3	-2.12 Daha Koyu	1.24 Daha Kırmızı	1.07 Daha Sarı	**113.01**	**18.15**
MAMÜL-4	5.18 Daha Açık	-1.83 Daha Yeşil	-0.27 Daha Mavi	70.65	12.56
MAMÜL-5	20.51 Daha Açık	-4.89 Daha Yeşil	3.80 Daha Sarı	25.31	4.14

SONUÇLAR

Sonuç olarak indigo boyanın indirgenmesi işleminde sodyum hidrosülfit ile birlikte sodyum borhidrürün kullanımı renk koyuluğu ve renk verimliliği sağlamıştır ve ölçümlerde en iyi renk değerlerinin 3 numaralı mamül kumaşta olduğu gözlemlenmiştir. Sodyum borhidrür ile birlikte sodyum hidrosülfitin kullanıldığı 3 numaralı kumaşta ölçülen renk değerlerine göre (%STR-SUM) yaklaşık olarak % 13 koyuluk ve renk kuvveti değeri olan K/S için ise yaklaşık % 6' lık bir artış sağlanmıştır. Kumaş haslıkları için yapılan testlerde bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yönetilmesi ve yürütülmesi safhalarında teknik ve idari açıdan her türlü desteği sağlayan ÇALIK DENİM TEKSTİL A.Ş yönetimine teşekkürü bir borç biliriz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Kunt, A., 2004. Denim Kumaşlarda Konfeksiyon Sonrası Yapılan İşlemlerin Kumaş Mekaniği Üzerine Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 96 sayfa.

[2**]** Buscio V., Crespi M., and Gutiérrez-Bouzán C., 2014. A Critical Comparison Of Methods For The Analysis Of indigo İn Dyeing Liquors And Effluents, Materials (Basel)., Vol. 7, No. 9, pp. 6184–6193.

[3] Kocakuşak S., Kalafatoğlu E., Yalaz B., 1986. Sodyum Borhidrür Literatür Araştırması, TÜBİTAK-MAM Rapor No: 86/03, Gebze-KOCAELİ.

[4] Buyukakinci Y. B., and Sokmen N., 2017. Investigation Of Indigo Dyeing Using Sodium Borohydride As Reducing Agent, pp. 1061–1063.

[5] Yılmazer D., Kanık M., 2010. Bor Esaslı Ürünler Yardımıyla Küp (İndantren) Boyamaların Geliştirilmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Uludağ Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü.

[6] Bayraktar N., 2011. Pamuğun Katyonikleştirilmesi Ve Terbiye İşlemlerine Sağlayacağı Etkilerinin İncelenmesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Bor ve Enerji

Boron and Energy

MgB_2: Endüstriyel Uygulama Potansiyeli

Ali Gencer

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06100-Tandoğan-Ankara

E-mail: gencer@science.ankara.edu.tr

ÖZET

Süperiletkenlik 21. yüzyılın en önemli buluşlarından birisidir. 1911 yılında Kamerlingh Onnes tarafından Civa metali üzerinde doğru akım (DA) elektriksel direncinin 4.2 K de sıfıra düşmesiyle keşfedilmiştir. Süperiletkenliğin keşfinden bu yana bir asrı aşan zaman içerisinde hem bilimsel hem de teknolojik alanda birçok gelişme yaşanmıştır. Bu sunumda, süperiletkenliğin önemli dönüm noktaları ile birlikte tarihsel gelişimi, bilinen gerçek uygulama alanları ve gelecekteki potansiyel kullanım alanları hakkında bilgi verilmektedir. 2001 yılında Jun Akimitsu tarafından süperiletken özelliğe sahip olduğu keşfedilen ve aynı zamanda ara-metal olarak da bilinen MgB_2, hâlihazırda geldiği durum ve gelecekteki sağlık, enerji ve ulaştırma sektörlerindeki uygulama potansiyeli açısından bilim dünyasında ayrı bir öneme sahiptir. Bu kapsamda süperiletkenlik alanında özellikle 2001 yılından bu yana dünyada yaşanan gelişmeler özetlenerek, ilgili diğer sektörler açısından oluşturduğu yaygın etkisi üzerine bir karşılaştırma yapılacaktır. Bunun yanı sıra üniversite-sanayii işbirliği programı ile endüstri 4.0 açısından olası gelişmeler de ele alınmaktadır. Özellikle ülkemizin 2023 vizyonu kapsamında süperiletkenliğin uygulama bazlı gelişme potansiyeli üzerine olası fırsatlara ve önerilere de yer verilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Süperiletkenlik, MgB_2, teknolojik uygulamalar, katma değerli ürünler, Sanayii 4.0

Süperiletkenlik ve Teknolojik Gelişimi

Süperiletkenler bazı şartlarda doğru akıma karşı elektriksel direnç göstermeyen malzemeler olarak bilinirler. Bu bağlamda süperiletkenler, anılan şartlar altında elektrik akımının/enerjisinin bir yerden başka bir yere herhangi bir kayıp yaşanmadan aktarımı bakımından önemlidirler. Süperiletkenlik kuşkusuz 21. yüzyılın en büyük buluşlarından biri olarak değerlendirilmektedir ve ilk defa 1911 yılında Hollandalı fizikçi H.Kamerlingh Onnes tarafından civa metali üzerinde direnç çalışmaları esnasında, direncin 4.2 K de sıfıra düşmesiyle keşfedilmiştir. Süperiletkenler keşfinden itibaren tüm dünyadan bilim insanlarının yoğun biçimde ilgisini çekmiştir. Bir asrı aşan bir zaman geçmiş olmasına karşın günümüzde dahi süperiletkenlik konusu hala hem bilimsel açıdan hem de süperiletkenliğin mekanizmasının anlaşılması bakımından gizemini korumaktadır. Özellikle süperiletkenliğin nasıl oluştuğuna dair tatmin edici bir kuramsal açıklama ortaya konulamamıştır. Ancak birçok bilim insanı bu konu üzerinde araştırmalarını sürdürmektedir. Süperiletkenlik ne yazık ki çok düşük sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır ve bu sıcaklık dünyamızdaki kaydedilmiş en düşük sıcaklıktan da, kuru buzun oluşmaya başladığı sıcaklıktan da çok daha düşük bir değerdedir. Bu nedenle, bilim insanları (fizikçiler, kimyacılar, malzeme bilimciler, vb.) uygulamalar açısından daha elverişli olacağı kanaati ile yüksek sıcaklıklarda süperiletken özellik gösteren yeni malzemeler

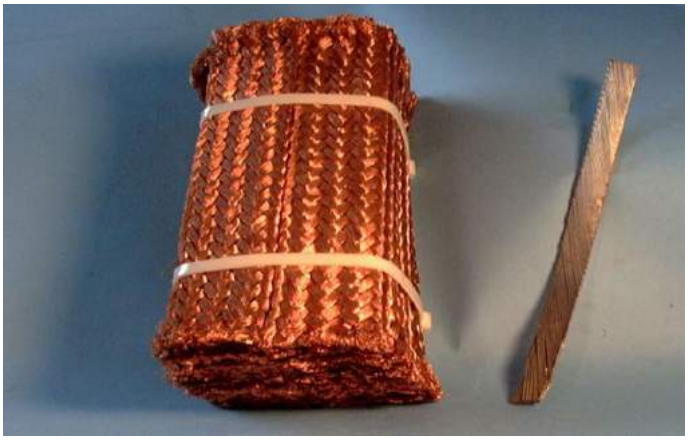
sentezleme konusunda araştırmalarına devam etmektedirler. Bugüne kadar yaklaşık 5.000 kadar farklı süperiletken sentezlendiği değerlendirilmekle birlikte, uygulamalar açısından yaygın olarak 5 farklı (Nb-Ti, Nb_3Sn, MgB_2, YBCO, BSCCO) süperiletken kullanılmaktadır.

Sıcaklık birimleri hakkında genel bir fikir oluşması açısından bazı özel durumlar için sıcaklık dönüşümü ve birimleri Tablo 1.'de verilmektedir. Oda sıcaklığının sıcak bir gün için 27C (300K) olduğu, soğuk bir günün de yaklaşık 10 °C (283K) sıcaklıkta olduğu değerlendirilmektedir. Dünyamızda kaydedilen en düşük sıcaklık -89.2 °C (183.8K)'dir. Bazı süperiletkenler bu sıcaklıkta bile süperiletken özellik gösterememektedirler. Teknolojik ve uygulama açısından bakıldığında süperiletkenler çok daha düşük sıcaklıklarda elverişli olmaktadırlar.

Tablo 1. Sıcaklık dönüşümleri ve birimleri

Fahrenheit (F)	**Celcius (**C)	**Kelvin (K)**	**Yorum**
212	100	373,15	Suyun kaynama noktası
32	0	273,15	Suyun donma noktası
-300,42	-195,79	77,36	Sıvı Azot kaynama noktası
-452,11	-268,95	4,2	Sıvı Helyum kaynama noktası
-459,67	-273,15	0	Mutlak sıfır

Bilim dünyasında süperiletken özelliklerin ortaya çıkacağı bir üst sıcaklık limitinin olup olmadığı hususunda bugüne kadar bir uzlaşı sağlanamamıştır. Bu nedenle, oda sıcaklığında çalışan bir süperiletkenin bulunması bilim insanlarının rüyasıdır. Eğer böyle bir keşif ileride gerçekleşirse şüphesiz ki, elektrikle çalışan tüm teknoloji tamamen değişecektir. Mevcut süperiletkenlerin çalıştırabilmesi için çok düşük sıcaklıklara inme zorunluluğu olsa da, elektrik akımını kayıpsız iletebilme özellikleri sayesinde teknolojik açıdan çok önemlidirler. Bakır gibi geleneksel iletkenlerde akım kaybı ve dolayısıyla ortaya çıkan ısı enerjisi elektrikli makinelerin performansını sınırlı kılmaktadır. Süperiletken mıknatıslar bakır mıknatıslardan çok daha yüksek manyetik alanlar oluşturabilmektedirler. Süperiletkenler sadece geleneksel elektrikli makinelerin performansını arttırmakla kalmaz, yeni teknolojik cihazların keşfine de olanak sağlar. Bu yönüyle süperiletkenlik günümüz teknolojisinde kısmen hayatımıza girmiş bulunmaktadır ve yakın gelecekte de yaygın hale gelmesi öngörülmektedir. Süperiletkenler geleneksel bakır iletkenlerle kıyaslandığında, aynı kesitten 100 ila 1000 kat daha yüksek akım taşıma kapasitelerine haizdirler. Bu bakımdan süperiletkenler özellikle motor sarımlarında kullanıldığında daha küçük hacimde ve ağırlıkta verimi çok daha yüksek motorlar üretilebilmektedir.



Şekil 1. Aynı akım değerini taşıyan bakır ve süperiletken teller/ Kaynak CERN Web.

Endüstriyel uygulamalar açısından değerli 5 süperiletkene dair önemli özellikler Tablo 2'de verilmektedir. Günümüzde süperiletkenler bazı teknolojik uygulamalarda kullanılmakta ve 2016 yılı itibarıyla yıllık 6 milyar dolarlık bir ticaret hacmine sahip bulunmaktadırlar (conectus). Bugün itibari ile süperiletken uygulamalarının hemen hemen tamamı (yaklaşık %95'i) düşük sıcaklık süperiletkenleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Burada teknolojik açıdan yaygın olarak kullanılan süperiletken NbTi'dir. Yılda yaklaşık 3.000 ton civarında üretimi gerçekleşmektedir. En büyük ticari pazarı ise magnetik rezonans görüntüleme sistemleridir. Bu pazar yıllık yaklaşık 4 milyar dolar mertebesindedir. Ayrıca süperiletkenler, araştırma laboratuvarlarında bulunan ve malzeme analizinde kullanılan Nükleer Magnetik Rezonans(NMR) sistemlerinde de kullanılmaktadırlar. Bu Pazar da yaklaşık 1 milyar dolarlık ticaret hacmine sahiptir. Günümüzde NbTi, Nb_3Sn gibi düşük sıcaklık süperiletkenleri yüksek enerji fiziğinde büyük ölçekli uygulamalar için kullanılmaktadır. Bununla birlikte CERN (Avrupa Nükleer Araştırma Merkezi) ve ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) olarak da bilinen uluslararası projelerde de süperiletken kablolara ihtiyaç duyulmaktadır. Yeni yüksek sıcaklık süperiletkenleri ise pazara son yıllarda girmeye başlamışlardır. Üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeni ile olgunlaşmış teknoloji olan geleneksel süperiletkenlerle henüz rekabet edememekle birlikte yıllık yaklaşık 2.000 km üretimi gerçekleşmekte ve ikinci nesil süperiletken şeritler/kablolar olarak kullanılmaktadırlar. Mevcut pazarda 2001 yılında keşfedilmiş MgB_2 süperiletkeni kullanılarak üretilmeye başlanan 1,5 T'lık NMR sistemleri geliştirilmekte ve pazarlanmaktadır. Bunun yanı sıra Ar-Ge çalışmalarında 25 T ve üzerinde 1 GHz NMR sistemleri ticari olarak kullanılmaktadır. Yeni tıbbi uygulamalara ilave olarak enerji ve ulaşım alanlarında da süperiletkenler pazara girme potansiyeline sahiptir. Bu hususstaki ayrıntılı değerlendirme ilerleyen bölümlerde verilmektedir.

Tablo 2. Endüstriyel uygulamalar için önemli parametreler

Süperiletken	**T_c**	**T_{c2} (T=4.2K)**	**Yoğunluk**
NbTi	9 K	10 T	6.0 g/cm^3
Nb_3Sn	18 K	28 T	7.8 g/cm^3
MgB_2	39 K	60 T	2.5 g/cm^3
YBCO	90 K	> 50 T	5.4 g/cm^3
BSCCO	110 K	> 50 T	6.3 g/cm^3

Fiziksel özellikleri bakımından MgB_2 süperiletkeninin teknolojik açıdan diğer süperiletkenlere göre avantajlı özellikleri bulunmaktadır. Düşük maliyet, performans, muhafaza ve taneler arası bağ özellikleri bakımından avantajlı oldukları değerlendirilmektedir.

Yüksek sıcaklık süperiletkenleri 1986 yılında seramik malzemeler olarak keşfedilmiş ve sıvı azot (77K) sıcaklığının üzerinde süperiletken özellik gösterdiklerinden ötürü yüksek sıcaklık süperiletkenleri olarak adlandırılmaktadırlar. Süperiletkenliğin keşfinden bu yana bir asırdan fazla bir süre geçmiş ve yüksek sıcaklık süperiletkenliğinin keşfinden bu yana da çeyrek asırdan fazla bir zaman geçmesine rağmen süperiletkenlerin yaygın olarak teknolojide kullanımının 5 ila 10 yıl içerisinde artacağı değerlendirilmektedir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin süperiletken özelliklerini kaybettikleri sıcaklıkların sıvı azot sıcaklığının üzerinde olması nedeniyle, soğutma maliyetleri ve daha kolay muhafaza edilebilmeleri de yaygın kullanım ihtimalini oldukça artırmaktadır. Ancak yeni teknolojilerde başlangıç malzeme maliyetlerinin yüksek oluşunun önemli bir engel olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca son zamanlarda popüler hale gelen yenilenebilir enerji ile üretilen enerjilerin depolanmasında ve bir yerden başka bir yere naklinde de süperiletken araştırmaları yeniden önemli hale gelmekte ve önemli avantajlar sağlayacağı beklenmektedir. 2001 yılında keşfedilen MgB_2 süperiletkeni üzerine Amerika'da, Japonya'da, Çin'de ve Güney Kore'de endüstriyel boyutta üretim planlayan büyük ar-ge firmaları bu alanda önemli mesafeler kat etmektedirler ve çalışma alanı olarak güncelliğini korumaktadır (Matsumoto vd., 2019, Hassler vd., 2018, Zhang vd, 2018, Bruzek vd., 2017, Ballarino vd., 2016, Dai vd., 2015). MgB_2 tel üretiminde 3 teknik uygulanmaktadır. Bunlar sırasıyla "Ex-Situ", "In-Situ" ve "Internal Mg Diffusion (IMD)" teknikleridir. Bu teknikler MgB_2 tozunun üretilmesi esnasında kullanılmaktadır. Her 3 teknikle de üretilen teller "powder in tube (PIT)" denilen yöntemle çekilerek istenilen uzunlukta tellerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bunun dışında uzunluk sınırı açısından avantajlı olduğu değerlendirilen CTFF yöntemi de kullanılmaktadır. Şekil 2'de Ex-Situ yöntemiyle üretilen MgB_2 tozunun tüp içine doldurularak tel haline getirilme yöntemine ait PIT methodu gösterilmektedir. MgB_2'nin rekabet içerisinde olduğu NbTi ve Nb_3Sn ile mukayesesi sonucu avantajları sırasıyla;

1- Mg ve B'un bol miktarda bulunması

2- Bu elementlerin kimyasal toksit özelliklerinin olmaması

3- NbTi ve Nb_3Sn'ye göre düşük maliyetli olması,

4- Mekanik olarak kararlı olması,

5- 4.2 K ile 25 K arasında uygulama açısından elverişli olması

6- Kesintisiz enerjileme için gerekli olan yüksek sıcaklığın ise 25 K ile sınırlı olması,

7- 2018 yılı itibariyle 25 K'de ve 2,5 T alan altında en fazla 1 mm^2 kesitten en fazla 100 A geçirebilmesi,

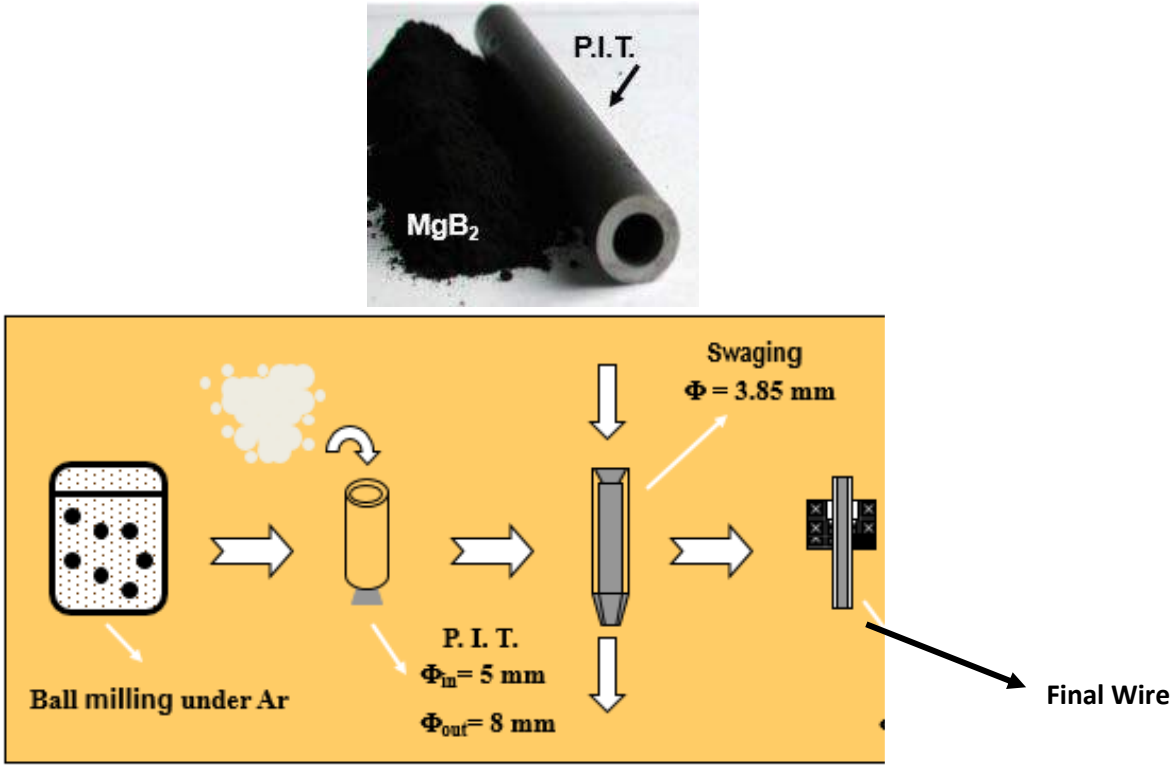
şeklinde verilebilir. 2,5 T'dan daha yüksek alanlarda yaklaşık 5,5 T'ya kadar bir uygulama ise ancak 20 K'de yapılabilmektedir.

Dezavantajları bakımından;

1- 4.2 K'de Nb_3Sn'ye göre daha düşük bir perçinleme "pinning" kuvveti olduğundan Nb_3Sn ya da NbTi'ye göre daha az tercih edilebilir durumdadır. Bu sıcaklıkta NbTi ve Nb_3Sn'ye göre daha az ısıl kararlılık göstermektedir.

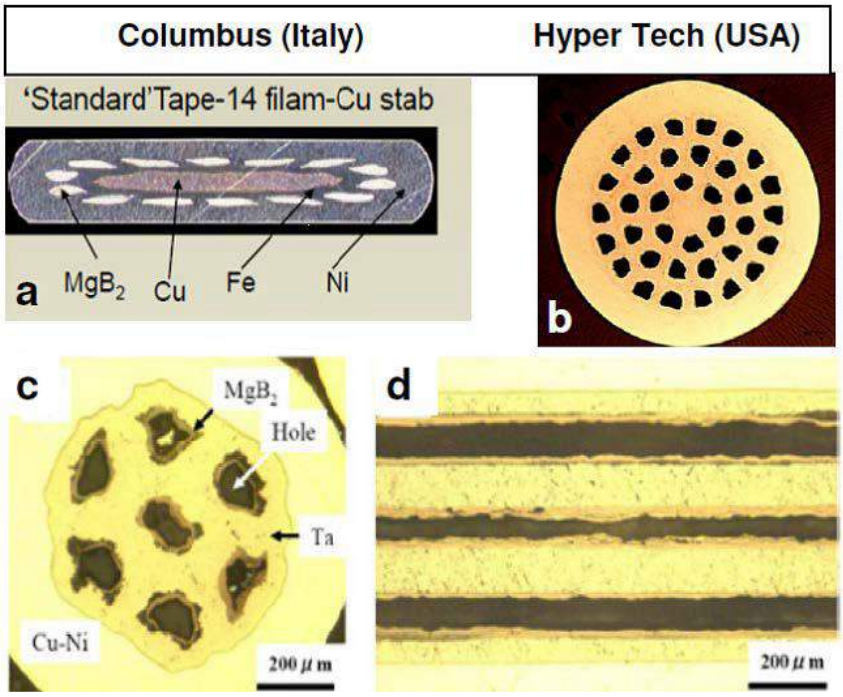
2- 4.2 K'de yapılması gereken bir uygulama zarureti varsa NbTi ya da Nb_3Sn MgB_2'ye göre daha üstün bir performans göstermektedirler.

MgB_2 ile ilgili ayrıntılı değerlendirmeye "MgB_2 Superconducting Wires: Basics and Applications" kitabından da ulaşılabilir (Flükiger, 2016).



Şekil 2. Şematik PIT yöntemi

Şekil 3'te ise yukarıda bahsedilen 3 farklı toz üretim tekniğiyle oluşturulan MgB_2 tellere ait görseller verilmektedir.



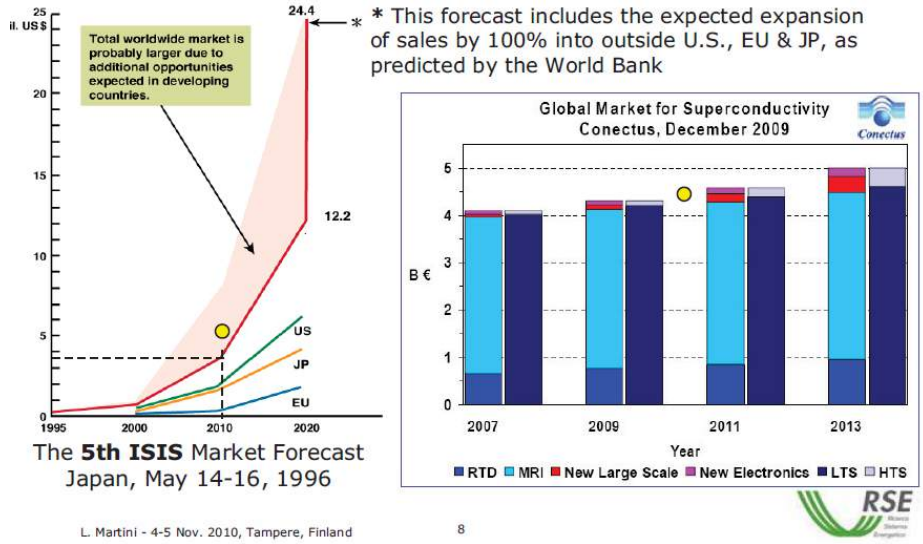
Şekil 3. a) Ex-situ, b) In-situ, c) ve d) IMD tekniğiyle üretilen MgB_2 tellere ait görseller (Li vd., 2012).

Son yıllarda geliştirilen IMD tekniğiyle birlikte MgB_2 tellerin yüksek manyetik alanlar altında yüksek akım yoğunluklarına ulaşabildikleri görülmektedir (Li vd., 2012).

Süperiletkenlerin en popüler uygulamalarından birisi de hastanelerde kullanılan MRI cihazlarıdır. MRI, süperiletken magnetler tarafından oluşturulan yüksek manyetik alanı kullanarak insan vücudunun istenilen kesit alanlarının incelenmesini sağlar. Günümüzde dünyada her yıl yaklaşık 5.000 MRI sistemi pazara girmektedir. Yüksek sıcaklık süperiletkenlerin pratik olarak daha yaygın kullanılmasıyla MRI cihazları az gelişmiş kırsal bölgelerde de yaygınlaşabilir. Bu sadece Türkiye için değil diğer Ortadoğu ülkeleri ve Afrika ülkeleri için de geçerlidir. Süperiletken teknolojisi bu bölgelerde yaşayan insanların hayat standartlarını yükseltecektir. Bu sistem multi-disipliner bir sistem olup, ana teknolojiler bakımından süperiletken magnet, RF bobinleri, görüntüleme yazılımı, sinyal işleme, soğutma teknolojileri ve geleneksel elektronik aksamlardan oluştuğu düşünüldüğünde, süperiletkenlerin kullanımını gerektiren 1,5-3 T'lık magnet için kullanılan NbTi süperiletken kablo sistemi pazarın yaklaşık 600 M$'lık kısmını oluşturmaktadır. MgB_2 süperiletken teli 20 K üzerinde özelliklerini sergileyebildiğinden dolayı maliyet açısından geleneksel süperiletken olan NbTi ile Nb3Sn hem fiyat hem de performans açısından rekabet edebilir duruma gelmiştir. Önümüzdeki 5 ila 10 yıl içerisinde pazarın ortalama %10 büyüyeceği bir projeksiyonla MgB_2 süperiletken tel/kablo pazarının yaklaşık 300-400 M$ arasında bir pazar payına sahip olabileceği öngörülmektedir. Hatalı akım sınırlayıcı sistemler için (yenilenebilir enerji kaynaklarında) yıllık 3 milyar dolar'lık toplam pazarın yaklaşık %10'u olan 300 M$'lık bir pazar oluşturma potansiyeline sahiptir. Bu bakımdan ağır sanayide kullanılması öngörülen indüksiyon ısıtıcıları ile manyetik ayrıştırma sistemlerin de süperiletken bobinlerden yapılmasıyla birlikte pazarın gelişen soğutma teknolojileriyle birlikte MgB_2 lehine büyüyeceği değerlendirilmektedir. Özellikle süperiletkenlerin parçacık hızlandırıcıları ve gemi motorları için kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte soğutma sıvısız temasla soğutma teknolojisine haiz

MgB_2'yi bazı önemli uygulamalar açısından daha elverişli hale gelmesi beklenmektedir. Gelişen teknolojiyle birlikte MgB_2 süperiletkeni ile sıvısız soğutma sistemleri üretilmeye başlanmıştır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, 13 T manyetik alanda dahi 10.000 A/cm^2 değerinde kritik akım yoğunluğuna sahip oldukları bulunmuştur. Süperiletken kablo maliyetleri açısından bakıldığında ise, süperiletken kablo kılıflarının paslanmaz çelik veya düşük karbonlu çelikle yer değiştirildiğinde maliyetin önemli ölçüde düşeceği ve geleneksel olarak hali hazırda teknolojide kullanılan NbTi ile rekabet edebileceği öngörülmektedir. Bugün yıllık yaklaşık 150.000 km uzunluğunda NbTi süperiletken kablolar üretilmektedir. MRI pazarında kullanılmak üzere üretilen MgB_2 tellerinin üretimi ise, yıllık 1.000 ila 2.000 km arasında değişmektedir. Üretim miktarının yıllık 10.000 km'yi aşması durumunda geleneksel süperiletkenlerin yerini önemli ölçüde alacağı değerlendirilmektedir. Günümüz itibarı ile ile 13000 A taşıyabilen 10.000 km uzunluğunda MgB2 üretimi gerçekleşme birlikte Avrupa Nükleer Araştırmalar Merkezi (CERN) de, Akım kablolarının MgB_2 ile yerdeğiştirmesi mümkün hale gelmiş gözükmektedir. (Bkz. LINK Projesi:/Amalia Ballarino). Sanayi üretim süreçlerinde endüstri 4.0 ile birlikte, yapay zeka, ve geniş band internet haberleşme sürecinde yaşanacak teknolojik gelişmelerle birlikte, süperiletkenlerin üretim teknolojisindeki gelişmelere daha hızlı internet haberleşmesiyle katkı vereceği öngörülmektedir. Burada soğutma teknolojisindeki gelişmeler, MgB_2 yi avantajlı hale getirmektedir.

Bor rezervleri bakımından dünyada lider olan ülkemizin bu doğal zenginliğini katma değerli ürünlerle birlikte pazara sunduğunda, ülkemiz lehine ekonomik ve teknolojik alanda gelişmesiyle birlikte istihdam da sağlanacaktır.



Şekil 4. Süperiletkenlik Dünya Pazarı/Kaynak:Conectus

Burada cevaplanması gereken önemli soru; önümüzdeki 5 yıl içerisinde MgB_2'nin, süperiletken pazarının ne kadarlık bir payına sahip olacağıdır. Şekil 4'ten de görüldüğü üzere pazarın önemli bir kısmını NbTi oluşturmaktadır ve en büyük pazarın da MRI pazarı olduğu görülmektedir. İkinci büyük pazar ise CERN, ITER ve üniversite ar-ge laboratuvarları olarak gözlenmektedir. Şekil 2'de kırmızı renk süperiletken pazarındaki yüksek sıcaklık süperiletkenlerini temsil etmektedir. Pazarın da yaklaşık %5-10 aralığında olduğu görülmektedir. Büyük ölçekli uygulamalarda önemli bir ilerleme görülürken, süperiletkenlerin elektronik uygulamalarda ise daha düşük bir pazar payına sahip olduğu ifade edilebilir.

Süperiletkenlerin diğer önemli bir özelliği ise normal malzemelerde atom ölçeğinde gözlenebilen kuantum etkilerinin, makro ölçekte gözlenebilmesidir. Yani, atomik ölçekte kullanılan kuantum fiziği denklemleri cm hatta metreler mertebesindeki süperiletken malzemelerde de geçerlidir. Bu özellik kullanılarak süperiletkenlerden çok hassas manyetik alan sensörleri yapılabilmektedir. Süperiletkenler; kalp sinyallerinden beyin dalgalarının incelenmesine, tahribatsız muayene sistemlerinden, plastik patlayıcı detektörlerine kadar birçok alanda uygulanmaya hazır haldedirler. Bu aygıtların temel devre elemanı olarak değerlendirilen ve süperiletken malzemeler arasındaki kuantum etkileşime dayanan Josephson eklemi 1962 yılında B. Josephson tarafından keşfedilmiştir. Daha sonra bu keşif kendisine 1973 yılında Nobel fizik ödülünü kazandırmıştır.

Tokyo ve Osaka arasındaki shinkansenleri (yüksek hızlı tren) işleten Japon Demiryolları Şirketi bugünlerde güçlü süperiletken mıknatısları kullanarak trenleri yerden havalandıran yeni bir tren hattı inşasını gerçekleştirmektedir. Süperilekten mıknatısları kullanan bu yeni trenler 600 km/h hıza ulaşacak ve 2027 yılında da Tokyo-Nagoya arasını birbirine 40 dakikada bağlayacağı öngörülmektedir. Halkında kullanabildiği deneme sürüşlerinde anılan hızlara kolayca ulaşılabildiği, vagonlarda kullanılan Süperiletkenlerin (en az 8 adet) Nb-Ti dan yapıldığı ve sıvı helyum sıcaklığında ise 5 T gibi bir manyetik alan ürettiği bilim dünyasına açıklanan bilgiler arasında yer almaktadır.

Tüm dünyada süperiletkenliğe ve uygulamalarına dair yeni teknoloji arayışları yoğun biçimde sürmektedir. Gelecekte Sahra çölündeki güneş panellerinden elde edilen enerji süperiletken denizaltı iletim hatları aracılığıyla Avrupa'ya iletilecek ve bu transfer esnasında hiç enerji kaybı olmayacaktır. İki atomun füzyon reaksiyonuyla enerji üreten ve erime kazaları geçirme ihtimali olmayan füzyon reaktörleri ancak süperiletkenler kullanılarak hayata geçirilebilirler. Çünkü bu reaktörlerin etkin bir füzyon reaksiyonu gerçekleştirebilmeleri için çok yüksek manyetik alanlara ihtiyaç vardır. Süperiletken mıknatıslar kanser tedavisinde kullanılan parçacık hızlandırıcıların boyutlarını küçültmede ve çalışmak için ihtiyaç duydukları enerjiyi azaltmada da kullanılabilirler. Kanser tedavisi uygulamalarında çok daha yaygın çözümler geliştirmeye yardımcı olarak birçok hastanın cerrahi müdahaleye gerek kalmadan tedavisine olanak sağlar.

Süperiletken ışınım detektörleri ve bolometreler, malzeme üzerine düşen ışınımların soğurulması ile açığa çıkan çok düşük sıcaklık değişimlerinin algılanması prensibine dayanır. Bolometrenin performansı hedeflenen dalga boyuna uygun bir soğurucu tabaka ya da anten tasarımı ile artırılabilir. Hâlihazırda süperiletken bolometreler savunma sanayinden uzay araştırmalarına kadar birçok farklı alanda yer bulmuşlardır.

Süperiletken entegre devreler, (Rapid Single Flux Quantum - RSFQ), süperiletkenlerin kuantum etkileri kullanılarak sinyallerin anahtarlanmasına dayanan bir teknolojidir. Temel devre elemanı Josephson Eklemleridir. Yarıiletken devre teknolojilerine göre en büyük avantajları, yarıiletkenlerden yaklaşık 100 kat daha hızlı anahtarlama yapabilmeleri ve yaklaşık 1000 kat daha düşük güç tüketimlerine sahip olmalarıdır. Günümüzde yarıiletken malzemelere dayanan mikroişlemci teknolojilerinin limitlerine yaklaşılması, RSFQ tabanlı entegre devreleri en önemli alternatif teknolojilerden birisi yapmaktadır. Japonya'da iklim değişiklileri, yer kabuğu hareketleri gibi simülasyonların yapıldığı Deniz ve Yer Kabuğu Bilim ve Teknoloji Merkezi (Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology), Amerika'daki çok yüksek sayıda istihbaratın analiz edildiği Ulusal Güvenlik Teşkilatı (National Security Agency) gibi

kurumların ihtiyacını karşılamak için çok yüksek kapasitede ve kabul edilebilir seviyede güç tüketimi ile veri işleyen sistemlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Mevcut yarıiletken tabanlı süper bilgisayarlar 5-10 MW mertebelerinde güç harcamaktadırlar. Bu güç miktarı, 5.000 – 10.000 hanenin enerji tüketimine denktir. Benzer işlem kapasitesine denk bir süperiletken tabanlı süper bilgisayar yapılabilirse, soğutma dahil tahmini güç tüketimi mevcut durumdan en az 100 kat daha az olacaktır. Süperiletken entegre devrelerin düşük güç tüketimleri, onları aynı zamanda soğutmalı detektör okuma devreleri için de uygun bir aday yapmaktadır. Böylelikle, karmaşık okuma devreleri soğuk detektörlerin hemen yanına yerleştirilebilecek, çoklama işlemi hemen detektörden sonra yapılabilecektir.

THz Dalga Kaynakları, elektromanyetik spektrum radyo frekanslarından Gamma ışınlarına kadar geniş bir frekans aralığını kapsar. Ağırlıklı olarak iletişim teknolojilerinde kullanılan KHz'ler mertebesinden GHz mertebelerine kadar olan frekanslar çeşitli elektronik aygıtlarla üretilebilmektedir. Benzer şekilde optik frekanslar olan kızıl ötesi, görünür ışık ve mor ötesi frekanslar da çeşitli optik aygıtlar tarafından üretilebilmektedir. Fakat, bu iki frekansın arasında kalan THz spektrumu gerek elektronik aygıtlar gerekse optik aygıtlar tarafından verimli olarak üretilememektedir. Josephson Eklemlerinin karakteristik özelliklerinden olan ve B. Josepshon' a Nobel fizik ödülünü kazandıran AC Josephson etkisi ile süperiletken aygıtlardan THz dalgaları üretmek mümkündür. THz dalgalar halen X ışınları ile yapılan tıbbi ve güvenlik amaçlı görüntülemeleri ikame edebilecek seviyede çözünürlük ve hassaslık sunmaları mümkün olacaktır. Böylelikle vücuda zararlı X ışınlarını kullanmak yerine daha güvenli THz dalgaları kullanılması sağlanacaktır.

İnsanoğlu, 17. yüzyılda ilk mekanik bilgisayar olarak kabul edilen Pascaline'nin, B. Pascal tarafından keşfinden itibaren sürekli artan bir işlem gücüne ihtiyaç duymaktadır. Özellikle konvansiyonel sistemlerle çözülemeyecek kadar karmaşık bilimsel problemlerin ve kripto kodlarının çözümünde kullanılmak üzere tasarlanan kuantum bilgisayarlar, makro ölçekte kuantum fiziği prensiplerini uygulayarak çok daha hızlı çözümler sunabilmektedir.

Ülkemizde süperiletkenlik alanında ilk bilimsel yayın 1991 yılında yapılmış olup, Dünya ile karşılaştırıldığında yeni sayılabilecek bir geçmişe sahiptir. Özellikle son yıllarda ülkemizdeki süperiletkenlik aktiviteleri ivme kazanmış, Kalkınma Bakanlığı desteği ile, Ulusal Süperiletkenlik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nin kurulumu tamamlanmıştır. TOBB Ekonomi ve Teknoloji Süperiletken Elektroniği Laboratuvarı'nda Süperiletken entegre devreler, manyetik alan sensörleri, ışınım dedektörleri, Ege Üniversitesi ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde, manyetik alan sensörleri ve THz kaynaklar, Ankara TOBB-ETÜ'de Kuantum Hesaplama, Bolu Abant İzzet Baysal ve Malatya İnönü Üniversitelerinde ise ışınım dedektörleri ve Josephson eklemleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Ülkemizdeki süperiletkenlik araştırmaları, uygulamalarda kullanılacak birikime ulaşmış olup, özel sektörün de katkıları ile katma değeri yüksek ürün hedefli çalışmaların yapılmaya başlanması önem arz etmektedir.

Türkiye'nin çeşitli teknoloji alanları arasından özellikle süperiletken teknolojisini geliştirmeye destek vermesi için birçok geçerli neden vardır. Bunlardan ilki ve en önemlisi Türkiye coğrafyasının zengin bor kaynaklarına sahip olmasıdır. Bununla beraber bor ise uygulama alanında önemli bir süperiletken malzeme olan MgB_2'nin temel bileşenidir.

İkinci olarak ise süperiletken teknolojisinin elektrik şebekelerine uygulanması konusunda Türkiye gelişmiş batı ülkelerinden daha yüksek şansa sahiptir. Bu ülkelerdeki şebekeler belirli bir olgunluğa ulaşmışlardır ve ekonomik büyümedeki yavaşlıktan ötürü yeni şebekelerin geliştirilmesi pek olası görünmemektedir. Türkiye'de ise yeni şebekelerin oluşturulmasında yenilikçi teknolojilerden olan süperiletken hatalı akım sınırlandırıcılar, süperiletkem manyetik enerji depolama sistemleri ve süperiletken güç aktarım kabloları kullanılabilir.

Üçüncü olarak ise süperiletken teknolojisi, nükleer füzyona yönelik ITER projesi için yaşamsaldır. Türkiye'nin de ITER projesine katkı yapmayı isteği göz önüne alındığında, süperiletkenliğe yönelik bilim ve teknoloji çalışmaları faydalı olacaktır.

Tablo 3'te yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin kullanım alanlarına örnekler verilmektedir.

Tablo 3. Sanayi ve enerji uygulamaları için gelişmekte olan HTS teknolojileri

Uygulamalar	**Başlıca Teknik Özellikleri**	**Avantajları**
Güç Kabloları	Yüksek akım yoğunlukları, Küçük iletken çapları, Daha az iletim kayıpları	Düşük gerilim değeri, Isı emisyonsuz, Dış manyetik alanı yok,
Süperiletken Manyetik Enerji Depolama Sistemleri	Yüksek manyetik alan, Yüksek enerji depolama seviyeleri, Küçük boyut,	Yüksek gerilim hatlarında gerilim düşümlerinde destekleyici,
Hatalı Akım Sınırlayıcıları	Hızlı süper-normal iletken geçişi, Kendinden kontrollü akım sınırlama	Güvenli, otomatik toparlanma süreci
Motorlar ve Jeneratörler	Yüksek güç yoğunlukları, Yüksek bir manyetik alan, Küçük boyut, Düşük ağırlık, Düşük kayıp	Yükleme anında yüksek verim
Transformatörler	Yüksek akım yoğunlukları, Küçük boyut, Düşük ağırlık, Düşük kayıp	Yağsız
Manyetik Yataklar	Kendiliğinden merkezlenen yatak, Sürtünmesiz boşluk	Yumuşak yatak yapısı,
Volanlı Depolama Sistemleri	Yüksek güç yoğunluğu ile enerji depolama, Yüksek çevrim verimi	Vakum uyumluluğu, Güç kaybı yok, Pasif sürtünmesiz yatak

Thomson Reuters-ISI-Web of Science taramasına göre 1945 yılından bu yana 211.000'in üzerinde SCI kapsamlı araştırma makalesi yayınlanmıştır. Son yıllarda ortalama yıllık 7.000'in üzerinde makale yayınlanmaktadır. 2002 yılından bu yana ise (2016 Eylül) 99.408 adet makale yayınlanmış ve bu makalelerden 1.075 tanesi Türkiye adresi taşımaktadır. İlk dört sırasıyla;

24.275 ile ABD, 21.147 ile Japonya, 13.558 ile Çin ve 11.780 ile Almanya'dan oluşurken, Türkiye bu listede 23. Sırada yer almaktadır. 2013 yılında ise, Türkiye ülke sıralamasında 16. sırada yer almaktaydı. MgB_2 araştırmaları açısından ülkemiz 8. sırada yer almaktadır. Teknolojik açıdan bakıldığında ise, araştırma makalesi sayısından ziyade patent sayısı daha önemlidir. Süperiletkenlik araştırmaları alanında yılda ortalama 7.000'in üzerinde SCI yayını çıkarken yıllık yaklaşık 5.000 kadar da patent çıkmaktadır. Ülkemizde patent enstitüsünün yeni kurulması ve patent konusunun yeni yaygınlaştığı düşünüldüğünde sayısal verilerin yayın istatistiklerine göre daha iyi olmayacağı beklenmektedir.

Ülkemizin son yıllarda SCI yayın istatistiklerinde 2015 yılı esas alındığında 41.629 adet araştırma makalesi bulunmaktadır. Mühendislik alanındaki yayın sayısı 4.615, Fizik 2.516, Kimya 2.345, Malzeme bilimi 2.173 ile ilk dört sırayı paylaşmaktadır. Temel bilimlerdeki (Fizik, Kimya, Biyoloji, Matematik) öğrenci ilgisinin ve sayısının hızlı bir şekilde düşmesi ile Türkiye 2000'li yılların başından itibaren kazanmış olduğu ivme, yakın gelecekte kapanan Fizik, Kimya, Biyoloji bölümleriyle ve temel bilime bakış anlayışında önemli bir değişim olmadığı sürece ülkemizin bilimsel yükselme hızında önemli bir düşüşe neden olacağı beklenmektedir.

Sürdürülebilir bir üniversite ar-ge modeli dikkate alındığında temel araştırmalar, uygulamalı araştırma ve geliştirme ile ürün geliştirme ve pazarlama çarklarının birlikte ahenk içerisinde dönmesi beklenmektedir. Bu bakımdan son yıllarda duraksama trendi içerisinde olan temel bilimlere farklı bir yaklaşımla daha fazla önem verilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Bu bağlamda yayınların yaklaşık %75'i Fizik alanında olan süperiletkenlik araştırma alanında olması muhtemel gözükmektedir. Türkiye ortalamasına kıyasla daha önde olan süperiletkenlik ve özel olarak MgB_2 alanındaki çalışmalarda Ankara Üniversitesi bünyesinde kurulan Süperiletken Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi önemli bir sürücü kuvvet etkisi göstermektedir.

Uygulamalı Süperiletkenlikte Büyük Ölçekli Projeler

A- ITER: Uluslararası Deneysel Termonükleer Reaktör

ITER; füzyon enerjisinin dünya üzerinde ticari amaçlarla kullanımının uygulanabilirliğine yönelik bir araştırma ve geliştirme projesidir. Güneş ve diğer yıldızların enerji üretim yöntemi olan füzyon insanoğluna sadece sınırsız enerji konusunda değil aynı zamanda günümüzde kullanılan ve çevreyi kirleten fosil veya fisyon enerjilerinden farklı olarak karbon salmayan, çevre dostu enerji için büyük umutlar vadetmektedir. ITER Tokamak; uygulamalı süperiletkenlikteki en büyük projedir ve enerji üretimi amacıyla kullanılan ilk füzyon makinesi olacaktır. Dünya nüfusunun yaklaşık olarak yarısını temsil eden Avrupa Birliği, ABD, Rusya, Çin, Japonya, Hindistan ve Güney Kore tarafından yürütülmektedir.

ITER projesinin temelinde düşük sıcaklık süperiletkenleri bulunmaktadır. Bu süperiletkenler yanan plazmayı sınırlandırmak amacıyla üretilecek bir dizi güçlü mıknatısın üretiminde kullanılacaktır. Kırılgan Nb_3Sn iletkeni ilk defa büyük ölçekli uygulamalı bir süperiletkenlik projesinde kullanılacaktır ve ITER' in bu malzemeden 600 tona ihtiyacı olacağı tahmin edilmektedir. Bu rakam dünyadaki mevcut üretim kapasitesinin çok üstündedir ve bu endüstride

ciddi bir sıçrama yaşanmasını gerektirmektedir. Örneğin bugüne kadar bu malzemenin üretiminin bilinmediği Çin ve Güney Kore' de ITER projesi öncesinde endüstriyel ölçekte gerekli know-how çalışmaları yapılmış ve fabrikasyon için tesisler kurulmuştur. Bu da büyük ölçekli projelerin katılımcı ülkelerinin son teknolojiye sahip olmak için gerekli ortam konusunda nasıl yönlendirildiğinin ve uluslararası işbirliğinin bilimin sınırlarının genişletilmesinde oynadığı rolü göstermesi açısından önemlidir.

B- LHC: Büyük Hadron Çarpıştırıcısı

13TeV'luk çarpışma enerjisiyle LHC insanlığın bugüne kadar geliştirdiği en güçlü parçacık çarpıştırıcısıdır. 2018 haziran ayında kırılan bu rekor yeni keşiflere ve evrenimizin yapıtaşları olan temel parçacıkları daha iyi anlamamıza olanak sağlamaktadır. 7 TeV'luk bir önceki rekor standart modelin eksik parçacığı olan Higgs bozonunun keşfiyle sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, temel fizikte parçacık etkileşimleri, uzay-zamanın yapısı, karanlık maddenin doğası gibi birçok açık problem bulunmaktadır. LHC'nin geliştirilmesiyle bilim insanlarına bu soruları araştırmak için veri sağlanacaktır.

LHC gibi parçacık hızlandırıcılarını mümkün kılan teknoloji süperiletkenlerdir. CERN' ün 27 km'lik tüneline yerleştirilen güçlü elektromıknatıslar ışık hızında hareket eden iki yüksek enerjili ışının çarpışmadan önce yönlendirilmesinde kullanılmaktadır. Bu iki ve dört kutuplu mıknatıslar biçimlendirilebilir Nb-Ti iletkeninden yapılmaktadır. LHC'nin 2020'de gerçekleştirilmesi beklenen yüksek ışıldamalı yapıya kavuşturulmasında kırılgan Nb_3Sn iletkeni ilk defa kullanılacaktır. LHC 100 ülkeden binlerce bilim insanının ortak çalışmasını gerekli kılmıştır. LHC'nin öncesinde de büyük miktarda verinin çok sayıda kişiye paylaştırılması ihtiyacı WWW'nin geliştirilmesini ve bugünkü haliyle internetin ortaya çıkışını sağlamıştır. Bu yan ürün bilimin toplumu dönüştürmesinde oynadığı güçlü rolü ve insanlığını refahına yaptığı katkıyı göstermesi açısından önemlidir.

C- FCC: Gelecekteki Dairesel Çarpıştırıcı

LHC'den sonraki çağ için CERN şimdiden bir vizyon geliştirmiştir. Eğer yüksek ışıldamalı yapı başarılı olursa yeni makinemiz 100 TeV'a ulaşabilen ve mevcut LHC'den 7-8 kat daha güçlü olan FCC olacaktır. Bu makine daha önce hiç keşfedilmemiş alanlar için yeni ufuklar açacaktır. Gerçekleştirilebilmesi durumunda, FCC'de NB_3Sn'nin materyal olarak seçilmesi düşünülmektedir ve yeni tip yüksek sıcaklık süperiletkenler ortaya çıkabilir. Bu alet 100 km'lik dairesel bir tünel kazılmasını gerektirmektedir. Yaklaşık 6 ton Nb_3Sn kullanılması planlanmaktadır ve bu miktar ITER'in ihtiyaç duyduğundan 10 kat fazladır. Bu nedenle, tüm dünyada bu iletkenin üretim kapasitesine dair bir artış beklenmektedir ve yaşamsal bir öneme sahiptir. Ayrıca, araştırma geliştirme fırsatlarının önü açıktır ve bu alandan yeni şirketlerin ortaya çıkması muhtemeldir. Bunun sonucunda süperiletkenlik endüstrisinin büyümek için önünde ciddi fırsatlar olacaktır ve araştırmalar esnasında birçok yan ürün ortaya çıkacak ve insanlığın hizmetine sunulacaktır.

Süperiletken Manyetik Enerji Depolama

Süperiletken manyetik enerji depolama (SMES) sistemleri, kritik sıcaklığının altında bir sıcaklığa soğutulmuş olan bir süperiletken bobinden geçirilen doğrusal akımın neden olduğu

manyetik alanda enerji depolama amacıyla kullanılan sistemlerdir. Tipik bir SMES sistemi üç bölümden oluşmaktadır: Süperiletken bobin, güç şartlandırma sistemi ve cryogenic soğutma sistemi. Süperiletken bobin yüklendikten sonra, akımda azalma olmaz ve manyetik enerji süresiz olarak saklanabilir.

SMES sisteminin diğer sistemlere göre en önemli avantajı şarj ve deşarj sırasında zaman gecikmesinin çok kısa olmasıdır. Güç neredeyse anında kullanılabilir ve çok yüksek güç çok kısa bir süre için sağlanabilir. Diğer enerji depolama yöntemlerinde depolanan mekanik elektrik enerjisine dönüşümü ile ilgili önemli bir gecikme süresi vardır. Diğer bir avantajı ise güç kaybının elektrik akımlarının neredeyse hiç dirençle karşılaşmaması nedeniyle çok daha az olmasıdır.

MgB_2'nin Ülkemiz Açısından Önemi

Bu büyük uygulama alanları ve uluslararası ortak büyük projeler, CERN, MAGLEV ve ITER süperiletken araştırmaları için önemli bir sürücü kuvvet oluşturmaktadır. Ülkemiz açısından bir değerlendirme yapıldığında ise, ülkemiz bu araştırma alanında yaklaşık çeyrek asırdır yer almaktadır. Süperiletkenlik alanında ilk SCI makale 1991 yılında yayınlanmıştır. 1991 yılında SCI bazında yayın sayısı süperiletkenlik alanında 3 ile sınırlı iken bugün yılda ortalama 100 kadar SCI yayın ülkemiz adresini taşımaktadır. 6 Eylül 2016 tarihi itibari ile yapılan bir çevrimiçi taramada toplamda ülkemiz 1278 SCI yayın yapmış bulunmaktadır. Bu yayınların 196 tanesi ülkemiz açısından önemi büyük olan MgB_2 süperiletkeni üzerinedir. MgB_2 2001 yılında keşfedilmiş yaklaşık 40 K sıcaklık altında süperiletken özellik göstermektedir. Kritik sıcaklığının 40 K gibi geleneksel süperiletkenlere göre göreceli şekilde yüksek oluşu, bu süperiletkenin sıvı helyum gibi pahalı bir soğutma sıvısına ihtiyaç duyulmadan da teknolojide kullanılma potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bor elementinin stratejik oluşu ve ülkeler arası ticaretinin sınırlı olması bakımından yüksek saflıkta elementel Bor üretimi ülkemizde artık mümkün hale gelmiştir. Bu bakımdan, 2001 yılında keşfinden hemen sonrasında laboratuvar ortamında bilimsel amaçlar için ithalatı mümkün olmayan Bor kimyasalının ülkemizde istenilen miktarda ve vasıfta üretilmesiyle, süperiletkenlerin en büyük pazarı olan MRI alanında mıknatıs ve açık MR sistemlerinin yerli olarak üretilmesi imkânı artmış bulunmaktır. Ülkemizde ilgili kurum ve kuruluşların ortak girişimi ile geleneksel süperiletkenlerle rekabet edebilecek bir yerli MR sisteminin üretilmesi ile hızla büyümesi öngörülen bu teknoloji alanında ülkemiz lehine bir istihdam alanı da oluşturulması mümkün gözükmektedir. Hali hazırda ülkemiz yaptığı bilimsel yayın sayıları dikkate alınarak yapılan bir sıralama da süperiletkenlik alanında MgB_2 yayınları ile sayıca 8. sırada yer almaktadır. MgB2 alanında ilk SCI kapsamlı yayın keşfinden hemen sonra Ankara Üniversitesinden (Gencer, 2002) olarak görünmektedir. Diğer gözde alanlarda ülkemiz sıralaması 17-23 bandında olduğu dikkate alındığında, süperiletkenlik alanındaki çalışmalar ile ulaşılan bu nokta önemli bir gelişme olarak kabul edilebilir.

Bu makalede çoğunlukla araştırma alanları özet halinde sunulduğundan, alanda gerçekleşen önemli buluşlar ve alınan Nobel Ödülü gibi prestijli ödüllere değinilmemiştir. Bu alanda 6 adet Nobel ödülü verilmiş olup, 10 ayrı Nobel ödüllü bilim insanları tarafından paylaşılmaktadır. Özetle, süperiletkenlik araştırma konusu dünyada önemini korumaktadır, ülkemiz açısından da fırsatlar barındırdığı için önemle desteklenmesi gerektiğine inanılmaktadır.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Gencer A, "Harmonic Susceptibilities of a bulk Superconductor MgB2 at low magnetic fields", Supercond. Sci. Technol. 15, 247-253, 2002

Li G. Z., Sumption M. D., Susner M. A., Yang Y., Reddy K. M., Rindfleisch M. A., Tomsic M. J., Thong C. J., Collings E. W., "The critical current density of advanced internal-Mg-diffusion-processed MgB_2 wires", Supercond. Sci. Technol. 25, 115023, 2012.

Flükiger R., "MgB_2 Superconducting Wires: Basics and Applications", World Scientific, 2016.

Matsumoto T., Shirai Y., Shiotsu M., Kobayashi H., Naruo Y., Nonaka S., Inatani Y., Tanaka H., Kodama M., Suzuki T., "Experiment and Simulation for Normal Zone Propagation of Multifilament MgB_2 Superconducting Wire Cooled by Liquid Hydrogen", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 29 (5), 4700806, 2019.

Hassler W., Scheiter J., Hadrich P., Kauffmann-Weiss S., Holzapfel B., Oomen M., Nielsch K., "Properties of ex-situ MgB_2 bulk samples prepared by uniaxial hot pressing and spark plasma sintering", Physica C-Superconductivity and Its Applications, 551, 48-54, 2018.

Zhang Y. C., Matsumoto A., Togano K., Takano Y., Kumakura H., "Enhancement of the critical current density of in-situ powder-in-tube processed MgB_2 wires with both xylene and SiC addition", Physica C-Superconductivity and Its Applications, 551, 5-9, 2018.

Bruzek C. E., Ballarino A., Escamez G., Giannelli S., Grilli F., Lesur F., Marian A., Tropeano M., "Cable Conductor Design for the High-Power MgB_2 DC Superconducting Cable Project of BEST PATHS", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 27 (4), 4801405, 2017.

Ballarino A., Flukiger R., "Status of MgB_2 wire and cable applications in Europe", 29th International Symposium on Superconductivity, 871, UNSP012098, 2017.

Dai W. Q., Ferrando V., Pogrebnyakov A. V., Wilke R. H. T., Chen K., Weng X. J., Redwing J., Bark C. W., Eom C. B., Zhu Y., Voyles P. M., Rickel D., Betts J. B., Mielke C. H., Gurevich A., Larbalestier D. C., Li Q., Xi X. X., "High-field properties of carbon-doped MgB_2 thin films by hybrid physical-chemical vapor deposition using different carbon sources", Superconductor Science and Technology, 24 (12), 125014, 2011.

Shielding Properties of Boron in Nuclear Energy

Ahmet Erdal OSMANLIOĞLU[1], Şafak Gökhan ÖZKAN[2]

[1]Istanbul University-Cerrahpasa Mining Engineering Dept. (ahmet.osmanlioglu@istanbul.edu.tr)

[2]Istanbul University-Cerrahpasa Mining Engineering Dept. (sgozkan@istanbul.edu.tr)

ABSTRACT

In this study, various waste packages have been prepared by using different materials. Experimental work has been performed on radiation shielding for gamma and neutron radiation. Various materials were evaluated (e.g. concrete, boron, etc.) related to different application areas in radioactive waste management. Effects of addition boric compound mixtures on shielding properties of concrete have been investigated for neutron radiation. The effect of the mixture addition on the shielding properties of concrete was investigated. The results show that the negative effects of boric compounds on the strength of concrete decreasing by increasing boric amounts. Shielding efficiency of the prepared mixture added concrete up to 80% better than ordinary concretes for neutron radiation. The attenuation was determined theoretically by calculation and practically by using neutron dose rate measurements. In addition to dose rate measurements, strength tests were applied on test shielding materials.

INTRODUCTION

Due to the high neutron absorption cross section, boron and its compounds find extensive application in the nuclear industry. The former Metallurgy Division and the present Materials Processing Division have developed processes for the production of boron, its compounds and components for application as control/shutoff rods in nuclear reactors, sensors for neutron counting, shapes for neutron shielding etc (Subramanian et.al, 2010). In this research, tests were carried out on boron based neutron absorber materials. In radiation protection point of view, high ionizing radiation levels should be shielded according to radiation limits. Radiation shielding is required for safety handling of radioactive waste packages. Shielding materials are selected according to radiation types. Generally, boron admixtures are used in the cementation process for shielding of neutron radiation. For neutron shielding, boron and boron compounds are used because of their high neutron absorption cross- section (Kharita, 2011).

MATERIALS AND METHODS

Borax, also known as sodium borate, sodium tetraborate, or disodium tetraborate, is an important boron compound, a mineral, and a salt of boric acid. Borax has a wide variety of uses. neutron- capture shields for radioactive sources is one of the uses of boron compounds. Natural boron isotopes (Borax) were used for tests. These are B^{10} (19.8 %) and B^{11} (80.2 %). B^{10} boron isotope has 3870 barns absorption cross-section. For this reason, B^{10} is generally used in the nuclear industry to control nuclear reactions. Hydrated boron minerals have extra advantages because of the hydrogen content. Because hydrogen can slow-down the fast neutrons. The type and thickness of shielding material depend on the type of radiation, the

activity of radiation source and the dose rate which is permissible for outside of the shielding material. Water cement ratio was taken as 55/100 by weight for concrete samples. The natural borax raw material was used as additives.

Borax admixture amount for total weight was determined between a range from 0 to 10 percentage of total weight of concrete. Mixture groups were defined in Table 1. Five concrete slabs were prepared in 10x10x3 cm dimensions of each mixture. These samples were prepared and conserved at 24 ^{o}C during 21 days for curing. Two groups collimators were placed between the source and the detector to maintain stable measurements. The experimental setup is presented in Figure 1.

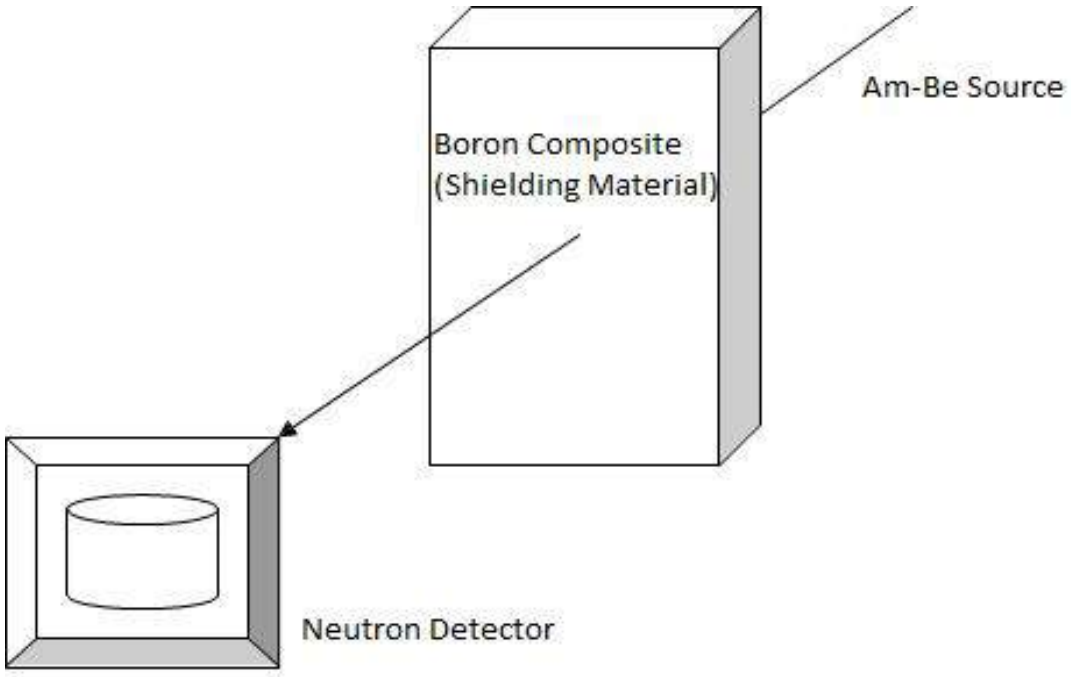


Fig. 1. Experimental setup for tests.

For neutrons, an Am–Be source irradiated the samples to obtain the fast removal cross section (ΣR). The neutrons were measured by a BF_3 detector and the Hp–Ge type detector was used for photons. After the readings were taken, the Beer–Lambert law was used for calculation.

$$I=I_0e^{-ax}$$

where x is the thickness of the slab in cm was used to calculate an in units of cm^{-1} where it represents the neutron removal cross section (ΣR) for neutrons and the linear attenuation coefficient (μ) for photons. The half value layer (HVL) and linear attenuation coefficients were calculated by using the following equation. HVL = ln2 / μ where μ is the linear attenuation coefficient. Am-Be neutron source was used for providing neutron radiation. Concrete slabs were prepared at different amounts of boron admixtures. These are shown in Table 1.

Table 1. Concrete slab samples with boron admixture percentages.

Slab samples	A	B	C	D	E
Boron %	2	4	6	8	10

RESULTS AND DISCUSSION

The quality of concrete can be improved by using suitable materials and appropriate mix proportions. Parameters that affect the quality of concrete include water to cementitous materials ratio, cementitious materials content, and size and grading of aggregates. Incorporating supplementary cementing materials, such as fly ash, blast furnace slag or boron as used in this study, can further decrease the strength of the concrete.

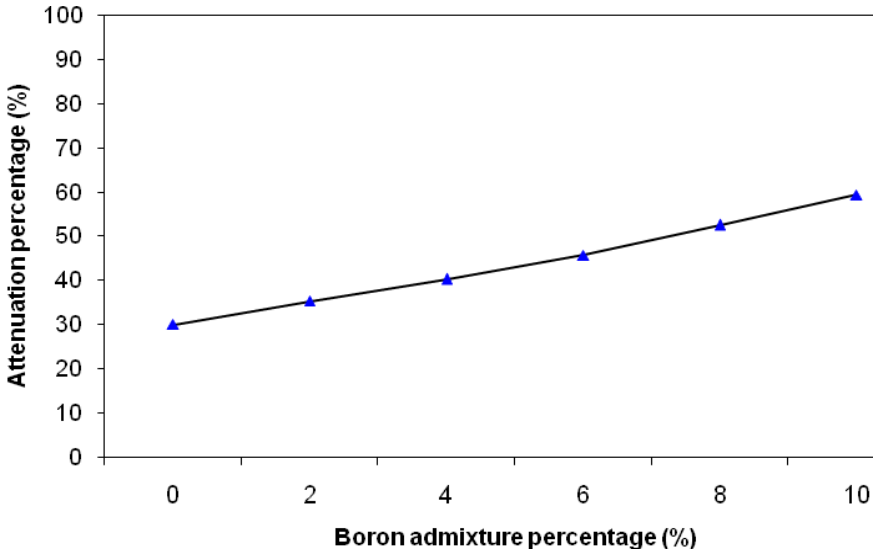


Fig. 2. Attenuation of neutron versus boron admixture in concrete.

As expected, the compressive strength of all concrete specimens increased with the period of curing and decreased as the boron ratio increased. As the percentage of boron in the mixture increased, the compressive strength decreased, an observation valid for white and grey portland cement. The results agree with those reported by other researchers (Gencel et al., 2011) (Osmanlioglu, 2006). The results indicate that the strength of shielding materials depend on the ratio of adding mixture. The strength of the shielding material decrease by increasing the ratio of adding mixture as shown in Figure 3.

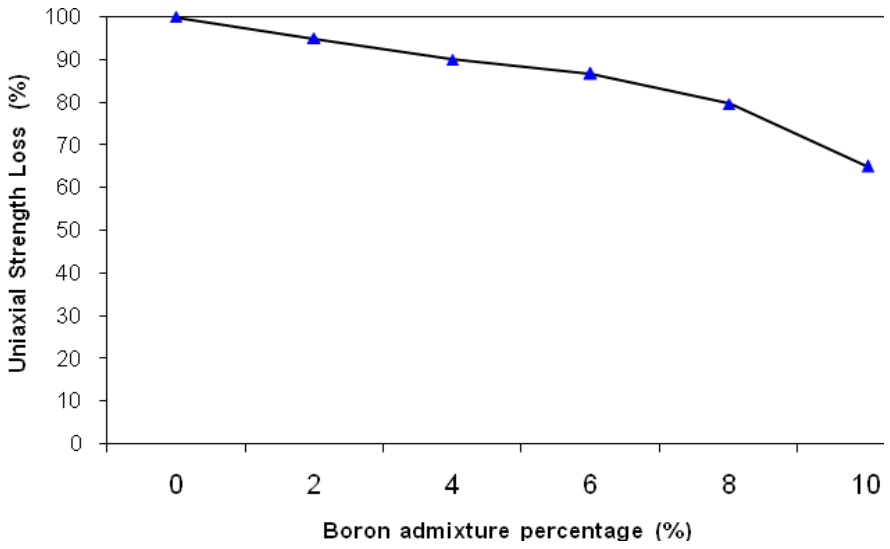


Fig. 3. Uniaxial strength loss of samples.

CONCLUSION

The experimental program was designed to evaluate the performance of five concrete slabs (at different amount of boron admixtures) in relation to neutron shielding properties. The following conclusions could be drawn based on the data developed in this study: By using the results of this study, up to 10 percentage of boron admixture provides better neutron shielding in concrete. But after 6% of admixture cause decrease in uniaxial strength of concrete. It means that concrete stability is going worse by adding more than 6 percentage of boron admixture. Optimum shielding material mixture is determined as 6% by weight boron adding of concrete weight. By this method, shielding efficiency can be increased. In addition to the efficiency tests, there are other parameters for the choice of shielding material such as their cost and weight should be taken into account.

REFERENCES

Subramanian C., Suri A.K., Murthy T.C., Development of Boron-based materials for nuclear applications. BARC Newsletter. Issue 313, 14-22, 2010.

Kharita M.H., Review on the addition of boron compounds to radiation shielding concrete, Progress in Nuclear Energy, 53, 207-211, 2011.

Gencel O., Determination and calculation of gamma and neutron shielding characteristics of concretes containing different hematite proportions. Annals of Nuclear Energy, 38 (12) 2719-2723, 2011.

Osmanlioglu, A.E., Conditioning and long-term storage of spent radium sources in Turkey, Journal of Hazardous Materials, 134 (3) 157-160, 2006.

Hekzagonal Bor Nitrür Malzemenin Pu-Be Nötron Kaynağı Karşısındaki Nötron Zayıflatma Özellikleri

Bülent Büyük[1], A. Beril Tuğrul[2], Nuran Ay[3]

[1]Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, 10200, Bandırma, Balıkesir (bbuyuk@bandirma.edu.tr)

[2]İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Nükleer Araştırmalar Anabilim Dalı, 34469, Sarıyer, İstanbul (beril@itu.edu.tr)

[3]Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 26555, Tepebaşı, Eskişehir (nay@eskisehir.edu.tr)

ÖZET

Bu çalışmada hekzagonal bor nitrür (hBN) malzemenin Pu-Be nötron kaynağı karşısındaki zayıflatma özellikleri incelenmiştir. Pu-Be nötron kaynağının termal kanalı kullanılarak yavaş ve hızlı nötronlar karşısında hBN numunelerin bağıl zayıflatma oranları ortaya çıkarılmıştır. Deneylerde nötron transmisyon tekniği kullanılmıştır. hBN malzemenin toplam makroskopik tesir kesiti 0.523 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. hBN malzeme nötron zayıflatma ve özellikle termal nötron zırhlama uygulamalarında kullanılabilecek etkin malzemelerden biridir.

ABSTRACT

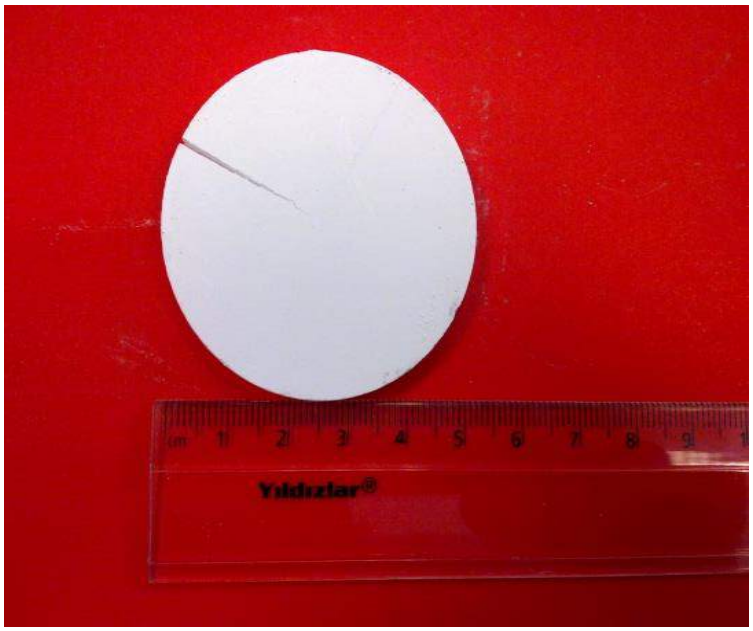
In this study, attenuation properties of hexagonal boron nitride (hBN) material were investigated against Pu-Be neutron source. Relative attenuation ratios of hBN samples were carried out for both thermal and epi-thermal neutrons by using the thermal channel of the Pu-Be source. Neutron transmission technique was used in the experiments. The total macroscopic cross-section of hBN was determined as 0.523 cm^{-1} . hBN is one of the efficient materials for neutron attenuation and thermal neutron shielding applications.

GİRİŞ

Hekzagonal bor nitrür (hBN), termal şok direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek termal iletkenlik ve kimyasal inert özelliklerine sahip önemli bir malzemedir[1-3]. Bu özellikleri nedeniyle otomotiv endüstrisi, cam teknolojileri, yüksek sıcaklık uygulamaları, kozmetik sanayi ve çelik endüstrisinde kullanılmaktadır [4,5]. Ayrıca bor elementinin 755 barn gibi oldukça yüksek termal nötron tesir kesitine sahip olması, bor içeren malzemeleri nükleer uygulamalarda cazip hale getirmektedir. Buradan hareketle, hBN yapısındaki bor nedeniyle nükleer teknoloji uygulamalarında önemli malzemeler arasında yer almaktadır. Özellikle nötron detektörleri ve nötron zırhlaması gibi uygulamalarda hBN ve hBN tabanlı malzemeler kullanılmaktadır [6]. Bu çalışmada hekzagonal bor nitrür (hBN) malzemenin Pu-Be Nötron kaynağı karşısındaki zayıflatma özellikleri incelenmiştir.

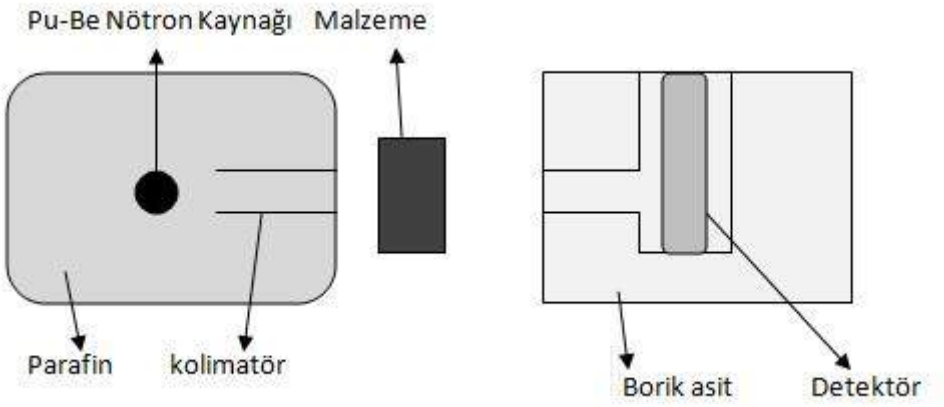
YÖNTEMLER

Deneylerde kullanılan hekzagonal bor nitrür (hBN) malzeme BORTEK Ltd. Şti.'den temin edilmiştir. Temin edilen hekzagonal bor nitrür malzemeler, 1800 °C sıcaklıkta, azot ortamında, basınçsız ve 2 saat sürede hazırlanmıştır. Üretilen hBN malzemeler 5 cm çap ve ~0.5 cm kalınlığa sahip olup, yoğunluğu 1,50 g/cm^3 'tür [7]. Deneylerde kullanılan hBN malzemenin genel görünümü Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. hBN malzemenin genel görünümü.

hBN malzemelerin Pu-Be nötron kaynağı karşısındaki zayıflatma özellikleri nötron transmisyon tekniği kullanılarak incelenmiştir. Nötron transmisyon tekniği, malzemeye gelen nötron şiddetinin malzeme içerisinde atomlarala etkileşerek azalması prensibine dayanmaktadır. Kullanılan nötron transmisyon tekniğinin şematik görünümü Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Nötron transmisyon tekniğinin genel görüntüsü

Deneylerde 1,85x10^5 MBq (5 Ci) aktiviteli (Pu-Be) Nötron Howitzer-3 (NH-3) kaynağı kullanılmıştır. Nötron Howitzer kaynağın iki adet ışınlama kanalından biri olan termal ışınlama kanalı kullanılarak malzemelerin termalize edilmiş nötronlar karşısındaki zayıflatma özellikleri incelenmiştir. Nötron dedektörü olarak 0.025 eV - 14 MeV enerji aralığında nötron sayımı yapabilen He-3 dedektörü kullanılmıştır. Kolimatör olarak borik asitten aluşturulan sistem kullanılmıştır. Kaynak ile dedektör aynı eksene yerleştirilerek malzeme olmaksızın başlangıç sayımı (I_0) ölçülmüşür. Daha sonra hBN malzeme kaynak ile dedektör arasına yerleştirilmiş ve kalınlığa bağlı sayımlar (I) elde edilmiştir. Numuneli ve numunesiz sayımlar oranlanarak her bir malzeme kalınlığı için bağıl sayımlar (I/I_0) elde edilmiştir. hBN malzemenin Pu-Be nötron kaynağına ilişkin toplam makroskopik tesir kesiti (Σ_{tot}) ortaya çıkarılmıştır. Hesaplama Beer Lambert Formülüne göre yapılmıştır [8].

$$I = I_0 e^{-\Sigma_{tot} x} \quad (1)$$

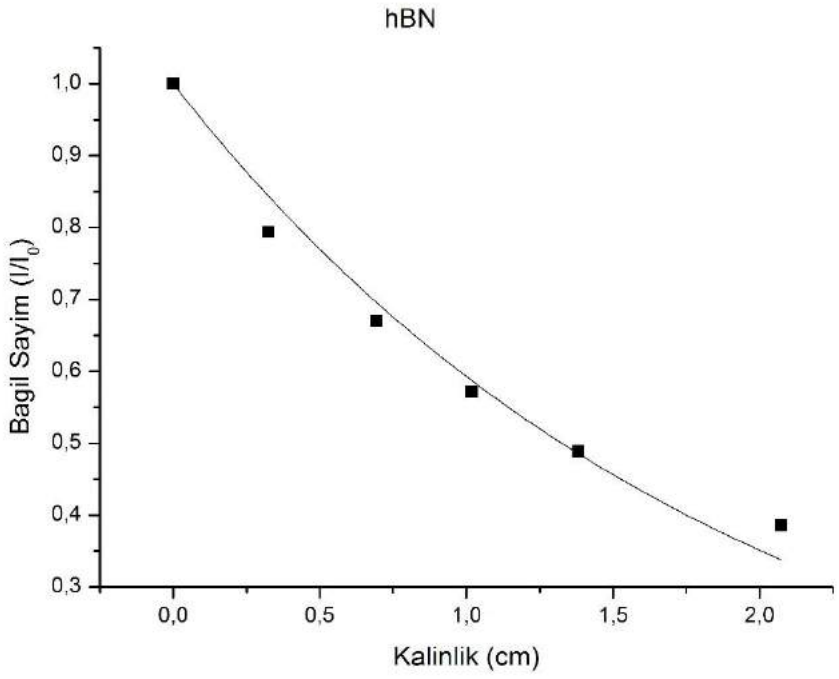
Burada I_0 ve I sırasıyla malzemeye gelen ve malzemeyi geçen nötron şiddetini, x ise malzeme kalınlığını ifade etmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

hBN malzemenin Pu-Be nötron kaynağı karşısındaki bağıl sayım değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Farklı hBN kalınlıkları kullanılarak elde edilen bağıl sayım değerlerinden hareketle malzemenin nötron zayıflatma eğrisi elde edilmiştir. Elde edilen nötron zayıflatma eğrisi Şekil 3'te verilmektedir.

Tablo 1. hBN malzemenin Pu-Be nötron kaynağına ait zayıflatma özellikleri.

Kalınlık	Bağıl Sayım
(cm)	(I/I_0)
0,0000	1,0000
0,3245	0,7941
0,6925	0,6700
1,0170	0,5715
1,3821	0,4885
2,0726	0,3861



Şekil 3. hBN malzemenin Pu-Be nötron kaynağına ait zayıflatma eğrisi.

hBN malzemenin kalınlığı arttıkça malzemelerin bağıl sayım değerleri azalmaktadır. hBN malzemenin kalınlığı arttıkça malzemenin Pu-Be nötron kaynağı karşısında nötronları zayıflatma oranının arttığını işaret etmektedir. Pu-Be nötron kaynağının termal kolonunda bulunan yavaş nötronların hBN içindeki bor atomları (özellikle ^{10}B izotopu) etkileşerek nötron şiddetinin azaldığı söylenebilmektedir. Diğer taraftan bağıl sayım-kalınlık grafiğinin eksponansiyel eğilim çizgisi ve denklemi Origin 8 programı yardımı ile ortaya çıkarılmıştır. Beer Lambert formülünden hareketle hBN malzemenin Pu-Be nötron kaynağı karşısındaki toplam makroskopik tesir kesiti (Σ_{tot}) 0.523 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Elde edilen toplam makroskopik tesir kesiti, Pu-Be nötron kaynağı nötronlarının zayıflatılmasında kullanılabilecek etkin malzemeler arasında yer alabileceğini göstermektedir. Diğer tarftan hBN malzemenin

yavaş nötronlar karşısındaki teorik toplam makroskopik tesir kesiti (Σ_{tot}) 26.745 cm^{-1} olarak hesaplanmıştır. Bu iki sonuç arasındaki farkın temel sebebi Pu-Be nötron kaynağının enerji dağılımıdır. Ortalama nötron enerjisi 4.5 MeV olan Pu-Be Nötron Howitzer nötron kaynağının yapısında hem termal hem epitermal nötronlar bulunmaktadır. hBN malzeme içindeki bor-10 izotopu termal nötronlara karşı etkin zırhlama sağlarken epitermal nötronlara karşı aynı zırhlama etkisini gösterememektedir.

SONUÇLAR

hBN malzemelerin Pu-Be Nötron Howitzer kaynağı karşısındaki nötron zayıflatma özellikleri incelenmiştir. hBN malzemenin kalınlığı arttıkça nötron zayıflatma özelliği de artmaktadır. Pu-Be nötron kaynağı için hBN malzemenin toplam makroskopik tesir kesiti (Σ_{tot}) 0.523 cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Pu-Be nötron kaynağında bulunan hem termal hem de epitermal nötronlar düşünüldüğünde, hBN malzemelerin nötron zırhlama uygulamalarında kullanılabilecek malzemeler arasında yer almaktadır. Ancak bununla birlikte ortamdaki epitermal ve hızlı nötronların yavaşlatılması amacıyla malzeme içerisine veya öncesine hidrojen içeren malzemeler yerleştirilmesi hBN malzemenin Pu-Be nötron kaynağı karşısındaki zayıflatma özelliklerini iyileştirebilecektir. Nükleer uygulamarda zırhlanması istenen sistemin içerdiği radyasyon çeşidine bağlı malzeme seçiminin yapılması ve istenilen korumanın sağlanabilmesi için gerekli malzeme kalınlıklarının hesaplanması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bandırma Onyedi Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: BAP-19-1009-003).

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Steinborn C., Hermann M., Keitel U., Schöneker A., Rathel J., Rafaja D., Eichler J., Correlation between microstructure and electrical resistivity of hexagonal boron nitride ceramics. J. Europ. Ceram. Soc. 33, 1225-1235, 2013

[2] Wang J. Mab F., Wenjie Li W., Sun M., Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. Mat. Today Phys. 2, 6-34, 2017.

[3] Zhang X., Chen J., Li X., Zhang J., Wan D., Zhou Y., Microstructure and mechanical properties of h-BN/Y2SiO5 composites. Ceram. Int., 41, 1279-1283, 2015.

[4] Eichler J., Lesniak C., Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications. J. Europ. Ceram. Soc. 28, 1105-1109, 2008.

[5] Chen J., Chen J., Zhang H., Hu M., Li M., Microstructure and mechanical properties of h-BN/Yb4Si2O7N2 composites. Journal of Advanced Ceramics , 7(4): 317–324, 2018.

[6] Maity A., Doan T. C., Li J., Lin J. Y., Jiang H. X. Realization of highly efficient hexagonal boron nitride neutron detectors. Appl. Phys. Lett. 109, 072101, 2016.

[7] Buyuk B., Tugrul A.B., Addemir A.O., Ay N., Gamma Attenuation Behavior of h-BN and h-BN-TiB2 Composites. Acta Phys. Polonica, 125, 2, 420-422, 2014.

[8] Knoll G.F., Radiation Detection and Measurement, University of Michigan, Ann Arbor 2002.

Boron Katkılı Hidroksiapatit Malzemelerin Radar Absorblama Özellikleri

Ayşegül DERE[1] , Fahrettin YAKUPHANOĞLU[2]

[1]Fırat Üniversitesi, Nanoteknoloji Laboratuvarı, Elazığ, 23200 TURKEY (a.dere@firat.edu.tr)

[2]Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Elazığ, 23200 TURKEY (fyhan@hotmail.com)

ÖZET

Hidroksiapatit esaslı bor katkılı malzemeler FYTRONIX naomalzeme üretim sistemiyle elde edildi. Hidroksiapatite farklı oranlarda (0.2, 0.4, 0.5 %) borik asit katkılanarak bor katkılı HAp malzemeleri üretildi. Üretilen malzemelerin radar absorplama özellikleri FYTRONIX pelet cihazı yardımıyla pelet haline getirilerek ölçümleri alındı. Malzemelerin dielektrik sabitinin reel kısmı (ε′), dielektrik sabitinin sanal kısmı (ε″), AC iletkenliği (σac), yansımanın reel ve sanal kısımları frekansa bağlı olarak FYTRONIX dielektrik ölçüm sistemiyle analiz edildi. Elde edilen analizler, Bor katkılı hidroksiapatit (HAP) malzemelerinin radar absorplayıcı uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

GİRİŞ

Hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO4)_6(OH)_2$) osteokondüktif özelliklere sahip biyo-uyumlu ve biyoaktif bir malzemedir [1]. Sentetik kemik olarak kullanılabilir. Nanoçubuk ve nanotüpler şeklinde bilinen parçacıklardan daha iyi mekanik ve biyolojik özelliklere sahiptirler [2]. ortopedi, dişçilik veya rekonstrüktif cerrahi için kemik yerine geçen materyaller olarak uzun yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır [3].Son dönemlerde yapılan çalışmalarda ise, manyetik alanlar ve biyolojik sistemler arasında hassas etkileşimlerin var olduğu gözlemlenmiştir [4].

Geçmişte yaşanan nükleer kazaların doğurduğu sonuçlar, baz istasyonlarının evlerin yakınlarında kurulması, elektronik cihazların ve kablosuz iletişimin hızlı yayılması gibi günlük yaşamda yaygın olarak kullanılmış ve normal çalışma sırasında farklı frekans bantlarında elektromanyetik enerji emisyonu ciddi bir elektromanyetik çevre kirliliğine ve sağlık problemlerine yol açmıştır. Yüksek dayanımlı mikrodalga frekanslarının her yerde bulunması elektromanyetik girişimi önler ve ticari ve askeri uygulamalarda elektrikli ve elektronik cihazlar için yüksek güvenilirlik gereksinimleri giderek daha önemli hale gelmiştir. Bugüne kadar, metaller ve alaşımlar, elektromanyetik girişim (SE) kalkanlaması için en yaygın kullanılan malzemelerdi. Ancak ağır olmaları maliyetlerinin yüksek olması, esneklik ve çizilme direncinin düşük olması, işlenmesinin zor olması, çevresel korozyonlar ve benzeri gibi birçok dezavantajlarından dolayı Bu çalışmada daha esnek, daha hafif, daha çok işlenilebilir malzeme olan Bor ve zarar verici etkilerinin azaltılması için hidroksiapatit kullanılmıştır.

Bor cevheri, çimento veya betonla karıştırılarak, alternatif bir radyasyon kalkanı olarak kullanılabilir [5,7]. Yüksek oranda borik asit ve konsantre kolemanit içeren betonun iyonize edici radyasyonlara karşı koruma için çok etkili bir malzeme olacağı öne sürülmüştür [8,9]. Bu malzemeler, elektrostatik dağılma veya elektromanyetik kalkanlama gerektiren birçok endüstriyel uygulamada da kullanılabilir [10].

Bundan dolayı bu çalışmada Bor katkılı HAP malzemelerinin radar absorlama özellikleri dielektrik ölçümler yardımıyla araştırılmıştır.

YÖNTEMLER

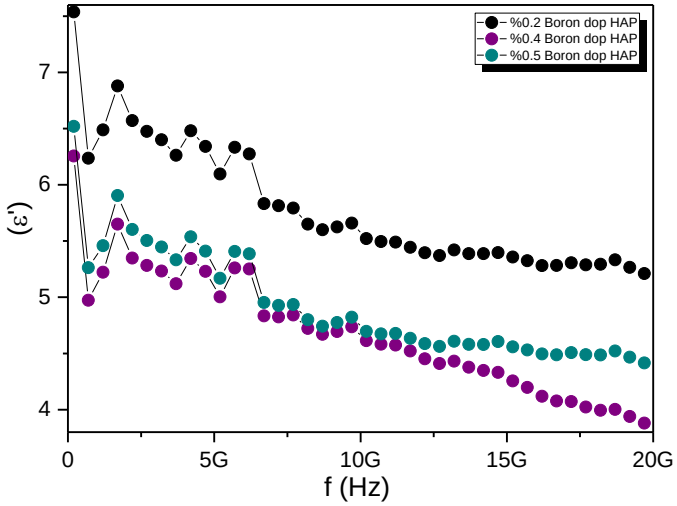
Borik asit (H_3BO_3) ve kalsiyum nitrat tetrahidrat ($Ca(NO_3)2.4H_2O$) ana malzeme olarak kullanıldı. Hidroksiapatit sentezi için 0.1 M $Ca(NO_3)24H_2O$ ve 0.6 M diammonium hydrogen phosphate $(NH_4)2HPO_4$ sırasıyla 15 ml deiyonize suda 20 dk ultrasonik karışıtırılarak çözüldü. Daha sonra çözeltiye 10 ml asetik asit (CH_3CO_2H) katılarak hidroksiapatit çözeltisi hazırlandı. Ayrı beherlerde 10 ml deiyonize su içerisinde farklı yüzde oranlarında (0.2, 0.4, 0.5%) borik asit çözeltisi hazırlanarak hidroksiapatit çözeltisiyle karıştırılıp 3 farklı oranda bor katkılı HAp çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler hidrotermal yöntemden faydalanılarak FYTRONIX nanomalzeme üretim cihazında 180 ^oC da 12 saat boyunca reaksiyona koyuldu. Reaksiyon sonucunda elde edilen çözelti filtre kağıdında süzülerek 1 gün boyunca 50 ^oC de kurutuldu. Son olarak üretilen malzemeler, mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için 500 ^oC da 1 saat tavlanarak pelet haline getirildi. 0.2%, 0.4%, 0.5% bor katkılı HAp malzemelerinin elektromanyetik özellikleri analiz edildi.



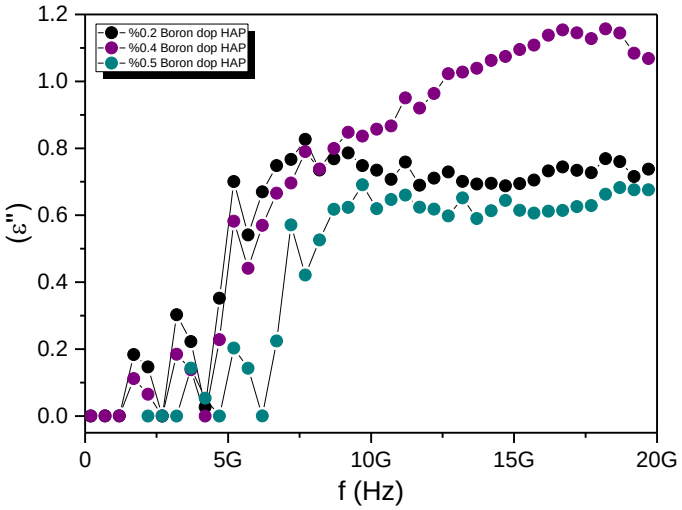
Şekil 1. Nanomalzeme üretim cihazı

BULGULAR VE TARTIŞMA

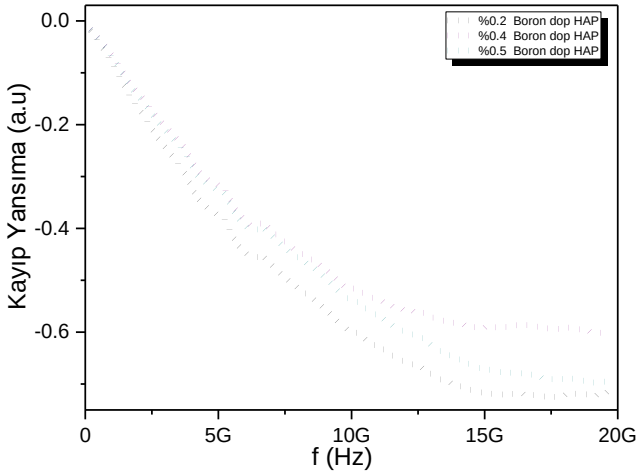
Dielektrik parametreleri belirlemek için Bor katkılı seramiklerin dielektrik özellikleri analiz edildi. Yapılan analizlerden, dielektrik sabiti (ε′), dielektrik kaybı (ε″) şekil 2 ve şekil 3 de gösterilmiştir. Boron katkılı HAP numunelerinin dielektrik sabitinde meydana gelen değişme elektriksel polarizasyondan kaynaklanmaktadır. Sanal dielektrik sabitindeki değişim ise Bor katkılı hidroksiapatitin dielektrik dipol momentindeki değişiklikten kaynaklanmaktadır. Şekil 2 de dielektrik sabiti frekans arttıkça azalırken, Şekil 3 de sanal dielektrik sabiti frekans arttıkça artmaktadır. Bor katkılı HAP numunelerinin Şekil 3 deki sanal dielektrik eğrisinde relaksasyon pikleri yaklaşık 5 GHz ile 10 GHz aralığında değişmektedir. Bu durum uygulanan elektrik alanın etkisiyle elektronların 5-10 GHz aralığında yoğun olduğunu göstermektedir. Yüksek sanal dielektrik sabitine sahip olan malzemelerin, absorbe etme özelliğinin fazla olmasının yanı sıra yüksek enerji kaybına sahip oldukları da bilinmektedir.



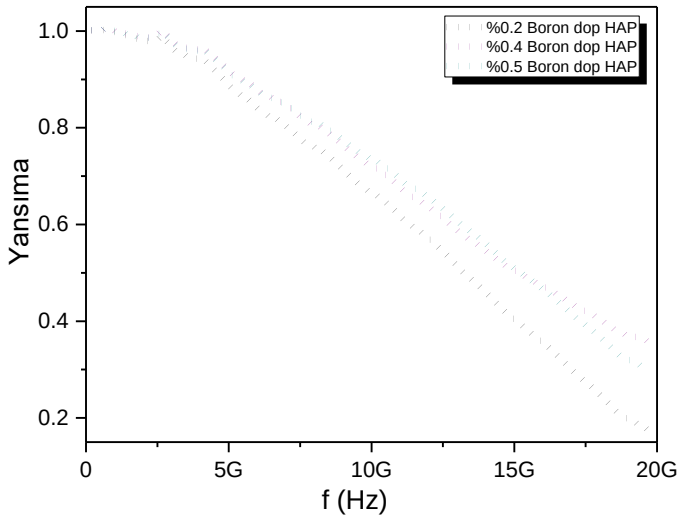
Şekil 2. Bor katkılı HAP seramiklerin (0.2, 0.4, 0.5 %) dielektrik sabiti (ε').nin frekansa karşı değişimi



Şekil 3. Bor katkılı HAP seramiklerin (0.2, 0.4, 0.5 %) dielektrik sabiti (ε'). nin sanal kısmının frekansa karşı değişimi

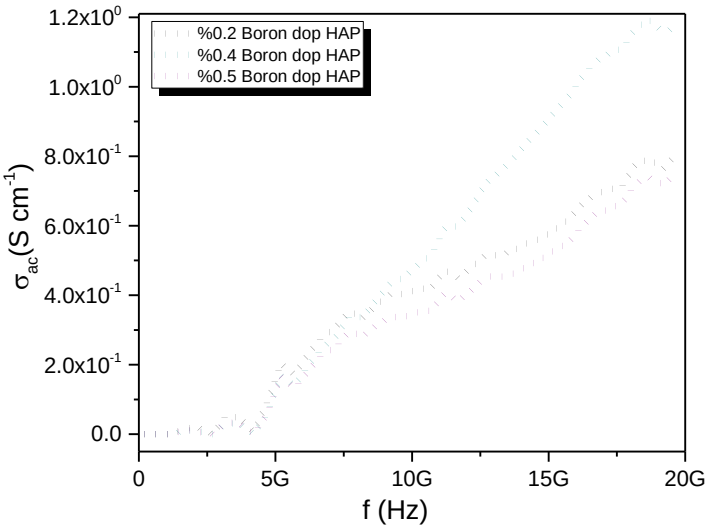


Şekil 4. Bor katkılı HAP seramiklerin (0.2, 0.4, 0.5 %) kayıp yansıma oranının frekansa karşı değişimi



Şekil 5. Bor katkılı HAP seramiklerin (0.2, 0.4, 0.5 %) reel yansımasının frekansa karşı değişimi

0.2 %, 0.4%, 0.5% Bor katkılı HAP numunelerinin reel ve sanal yansımaları Şekil 4 ve Şekil 5 de gösterilmektedir. Kayıp yansıma ve reel yansıma oranları frekansa bağlı olarak azalmaktadır.



Şekil 5 de σ_{ac} nin frekansa bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Frekans değeri arttıkça lineer olarak iletkenlik arttığı için dc iletkenliği yoktur yani elektriksel iletkenliğe sahip değildir. Yalıtkan bir malzemedir.

SONUÇLAR

Bor katkılı Hidroksiapatit malzemeler hidrotermal yöntemiyle elde edildi. Bu malzemelerin iletkenlik, dielektrik ve yansıma özellikleri frekansa bağlı olarak araştırıldı. Dielektrik davranış, polarizasyon-elektrik alanından faydalanılarak analiz edildi. Boron katkılı HAP numunelerinin dielektrik sabitleri yaklaşık olarak 0.2% Bor katkılı numunenin 6.8, 0.4% Bor katkılı numunenin 5.6, 0.5% katkılı numunenin 5.9 olarak bulunmuştur.

Yansıma analizlerinin reel ve sanal kısımları Bor katkılı hidroksiapatit malzemelerinin Radar absorplama davranışı sergilediğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Bor katkılı hidroksiapatitlerin elektromanyetik girişim uygulamalarında radar absorblayıcı malzeme olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Selvam Sathiyavimal, Seerangaraj Vasantharaj, Felix Lewis Oscar , Arivalagan Pugazhendhi, Rathinasamy Subashkumar, Biosynthesis and characterization of hydroxyapatite and its composite (hydroxyapatite-gelatin-chitosan-fibrin-bone ash) for bone tissue engineering applications, International Journal of Biological Macromolecules, 129, 844-852, 15 May 2019.

Faten E.Al-Hazmi, Synthesis and electrical properties of Bi doped hydroxyapatite ceramics, Journal of Alloys and Compounds Volume 665, 25 April 2016, Pages 119-123.

Joanna Kolmas, Frédéric Velard, Aneta Jaguszewska, Flora Lemaire, Halima Kerdjoudj, Sophie C.Gangloff, Agnieszka Kaflak, Substitution of strontium and boron into hydroxyapatite crystals: Effect on physicochemical properties and biocompatibility with human Wharton-Jelly stem cells, Materials Science and Engineering: C, 79, 638-646, 1 October 2017,

V Ottani, M Raspanti, D Martini, G Tretola, A Ruggeri Jr, M Franchi, G Giuliani Piccari, A Ruggeri, Electromagnetic stimulation on the bone growth using backscattered electron imaging, Micron, 33, 121-125 , 2002.

M.Okutan, H.B.Kavanoz, O.İçelli, Z.Yalçın, F.Ay, D.Delipınar, F.Yakuphanoğlu, Dielectric characterization of electro-coagulated boron waste, Vacuum, 101, 298-300, March 2014.

J.R. Frank, G.A. Achilles, E.K. John, B. Chaim,A guide to nuclear power technology, New York, USA, (1984).

Ahmed A.Al-Ghamdi, Attieh A.Al-Ghamdi, Yusuf Al-Turki, F.Yakuphanoglu, Farid El-Tantawy, Electromagnetic shielding properties of graphene/acrylonitrile butadiene rubber nanocomposites for portable and flexible electronic devices, Composites Part B: Engineering 88, 212-219, 1 March 2016.

O. Içelli, Kulwinder S. Mann, Z. Yalcın, S. Orak, V. Karakaya, Ann Nucl Energy, 55 (2013), p. 341.

O. İçelli, Z. Yalcın, M. Okutan, R. Boncukçuoğlu, Ann Nucl Energy, 47 (2012), p. 38

W.J. McCarter, R. Brousseau, Cem Concr Res, 20 (1990), p. 981

İçten Yanmalı Motorlar İçin Geliştirilen Bor İçerikli Yakıtların Bazı Teknik Verilerinin Değerlendirilmesi

Selver Tuğçe Güvenç[1] , Mükerrem Şahin[1]

[1] Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Ankara/Türkiye (stguvenc@gmail.com)

[2] Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Ankara/Türkiye

(mukerremsahin@gmail.com)

ÖZET

Dünya'da artan nüfusla beraber, teknolojik ve ekonomik alanlarda yaşanan gelişmeler enerji talebinin artmasına neden olmaktadır. Enerji talebinin büyük bir kısmı geçmişten günümüze fosil yakıtlar ile karşılanmaktadır ve bu sebeple fosil yakıtlar hızla tükenmektedir. Aynı zamanda fosil yakıtlar kullanıldığında, yanma sonucunda bazı zehirli gazlar atmosfere yayılmaktadır. Bunun sonucunda çevre kirlilikleri, hava kirlilikleri, su kaynaklarının kirliliği, küresel ısınma, sağlık problemleri gibi birçok zararlı etken ortaya çıkmaktadır. Fosil yakıtların kullanım alanlarından biri olan otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlarda yaygın olarak LPG, Dizel, Benzin yakıtları kullanılmaktadır. Fosil yakıt kullanımını azaltmak için bilim insanları alternatif yakıtlar adına yeni arayışlar içine girmişlerdir.

Bor içerikli yakıtlar, alternatif yakıtlar içerisinde uygunluk açısından önemli niteliklere sahiptir. Sert bir element olan bor, yüksek derecede yanıcılık özelliğini taşımakta ve egzotermik bir reaksiyon olan yanma sonucunda zararlı bir gaz emisyonu oluşturmamaktadır. Bor elementinin aşınmayı azalttığı ve sürtünme katsayısını düşürerek dayanıklılığı artırdığı da yapılan çalışmalarla bilinmektedir.

Bu çalışmada yakıt katkısı olarak geliştirilmiş, dizel, LPG, benzin, doğalgaz yakıtları ile çalışan araç sistemlerinde kullanılabilen, hidrojen ve borun ihtiva ettiği ürün incelenmiş ve sonucunda oluşan teknik veriler değerlendirilmiştir.

ABSTRACT

With the increasing population in the world, technological and economic developments cause of increasing the energy demand. Most of the energy demand is met by fossil fuels from the past to the present and fossil fuels are rapidly depleted. At the same time, when fossil fuels are used, some toxic gases are emitted into the atmosphere as a result of combustion. As a result, environmental pollution, air pollution, pollution of water resources, global warming, health problems, such as many harmful effects emerge. In the automotive sector, which is one of the usage areas of fossil fuels, LPG, Diesel and Gasoline fuels are widely used in internal combustion engines. In order to reduce the use of fossil fuels, scientists have been searching for alternative fuels.

Boron-containing fuels have important characteristics in terms of suitability in alternative fuels. Boron, which is a hard element, has a high degree of flammability and does not cause harmful gas emission as a result of combustion which is an exothermic reaction. It is also known that the boron element reduces wear and decreases the friction coefficient and increases the durability.

In this study, the product which was developed as fuel additive, which can be used in the vehicle systems working with diesel, LPG, gasoline, natural gas fuels, and the product containing hydrogen and boron were examined and the technical data formed as a result were evaluated.

GİRİŞ

Bireysel ya da kurumsal olarak günlük ve ekonomik faaliyetlerin gerçekleşmesi için kullanılan enerji miktarı, enerji talebini belirlemektedir (Yılmaz,2010). Özellikle endüstrinin gelişmesiyle ve yeni oluşan ürünlerin ortaya çıkmasıyla dünya çapında enerji talebinde artışlar olmaktadır (Mucuk,2009). Enerji talebinde yaşanan artış ise enerjiyi küresel ölçek de yaşam için önemli kılmaktadır. Günümüz de dünya enerji talebininin büyük bir kısmı fosil yakıtlar ile karşılanmaktadır ve fosil yakıtlar yenilemeyen (tükenebilir) enerji kaynaklarındandır (Adaçay,2014). Başlıca fosil yakıtları kömür, petrol, doğalgaz oluşturmaktadır ve bu enerji kaynaklarının kullanılmasına bağlı olarak emisyon değerleri artmaktadır. Artan emisyon değerleri, çevre kirliliği, iklim değişikliği gibi ortaya çıkan problemler ve bu problemlerin canlı yaşamı üzerinde yarattığı olumsuz etkiler fark edildikten sonra, tüm dünyada bir çevre bilinci oluşmaya başlamıştırve bu enerji kaynaklarının tükenebilir olması da insanları yeni enerji kaynakları aramaya sevk etmiştir (Gazbir).

Enerjiyi mekanik bir işe dönüştüren makinelere genel olarak motor denilmektedir. Motorlar kendi içerisinde Isı, Elektrik, Nükleer ve Hidrolik olarak kategorize edilmektedirler (Deniz,2008). Çalışma içerisinde yer alan içten yanmalı motorlar ısı grubuna dahildir. İçten yanmalı motorlar yakıttaki kimyasal enerjiyi motor silindiri içerisinde ısı enerjisine dönüştürmektedirler ve bu motorlarda çalışma maddesi olarak basınç ve sıcaklığı yüksek olan yanma ürünleri kullanılmaktadır. Kullanılan yakıtlar sıvı, katı, gaz olarak sınıflandırılabilir. Sıvı yakıtlı motorlar da benzin, motorin, kerosen, alkol ve bitkisel yağlar kullanılırken katı yakıtlı motorlar da toz kömür, gaz yakıtlı motorlar da ise doğal gaz ve LPG kullanılmaktadır.[5]

Bor, sertliği fazla olan ve refrakter özellik gösteren bir elementtir. Doğada hiçbir zaman serbest halde bulunmayan bor elementi, çeşitli metal veya ametal elementlerle farklı özellikler gösteren bileşikler oluşturmaktadır. Bu sayede, birçok bor bileşiği, endüstrinin farklı dallarında kullanılmaktadır. Bor'un 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 madenlerin değeri genellikle içindeki B2O3 (boroksit) ile ölçülmektedir.

Erarslan ve arkadaşları, 1950'li yıllarda çalışma yapan Graham Cowan'ın borun motorlarda yakıt olarak kullanılması üzerine olan çalışmasını incelemiş ve borun zararlı gaz emisyonları oluşturmadığını, patlama tehlikesinin olmadığını, geri dönüşümlü ve verimliliğinin yüksek olduğunu saptamışlardır (Erarslan).

Chrysler tarafından üretilen Natrium isimli araçda yakıt olarak sodyum borhidrit kuru halde kullanılmıştır. Sistem de oluşan tek emisyon su buharıdır ve çevreye zarar vermemektedir (Atmaca).

Çalışma ile benzin, doğalgaz, LPG ile çalışan içten yanmalı motorların (otomobil, minibüs, kamyon, tır, gemi, tren, jeneratörler vs.) mevcut yakıtlarına bor içerikli karışım eklenerek sürtünme katsayısı, motor gücü, emisyon değerleri, motor sıcaklıkları, yakıt tüketim değerleri gibi parametreler değerlendirilecektir.

YÖNTEMLER

Mevcut yakıtlarla ihtiva edecek olan karışım yapısında Azot, Karbon, Kükürt, Fosfor, Oksijen ve Bor atomları bulundurmaktadır ve lubrigant özelliklere sahiptir. Lubrigant özelliğinden dolayı karışım sisteme eklendiğinde yanma ve sürtünme için iyileştirmeler sağlayacaktır. İçten yanmalı motor sistemlerinde kullanılan mevcut yakıtlara (dizel, LPG, benzin) ilave olarak geliştirilmiş olan farklı oranlarda bor katkılı ek yakıt eklenerek her bir yakıt türü için ayrı ayrı deneyler yapılmıştır ve bor katkısız yakıtlarla karşılaştırılmıştır. Testler, dinamometre test sistemi ve K-test Gaz analiz cihazı ile yapılmıştır. Yakıt tasarrufu testleri için şehir içi ve şehirlerarası 100 km mesafede düz ve asfalt zeminde gerçekleştirilmiştir. Zararlı emisyon

değerleri için yapılan testler ise 2000 rpm devirde yapılmıştır. Ayrıca ürün uygulandıktan 30-35 dk sonrasında farklı motor devirlerinde, motor tork ve sıcaklık değerleri elde edilmiştir. Sisteme %0.3, %0.6, %1 ve %2 oranlarında bor katkılı karışımlar eklenerek deneyler yapılmıştır. Aynı zamanda bor içerikli yakıt katkısının petrol analiz laboratuvarında analizleri yapılmıştır.

Testin gerçekleştiği araç özellikleri Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1- Test Aracının Özellikleri

Marka-Model	Ford Connect 1.8 TDCI
Motor Tipi	4 Silindir / 1753 cc / Turbodizel
Motor Gücü	110 HP - 3750 d/d
Yakıt Deposu	60 lt
Standart Teste Tabi Yakıt Tüketimi	100 km / 8.0 lt (Şehirlerarası) 100 km / 9.0 lt (Şehiriçi)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Katkısız, % 0.3, %0.5, %1, %2 bor katkılı karışımların yakıtlara ilavesiyle elde edilen yakıt tüketimi değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Değerler 2000 rpm devirde dizel bir motordan elde edilmiştir. Elde edilen değerler içerisinde %1 bor katkılı karışımın yakıta ilavesiyle en iyi sonuçların alındığı gözlemlenmiştir.

Zararlı emisyon olarak değerlendirilen emisyon tipleri CO(%), HC(ppm) ve NO_x (ppm)'dir. Bu emisyon gazları bütün olarak ele alınmıştır ve ilave yakıt karışımı ile ortaya çıkan emisyon değerlerindeki değişimler Tablo 3'de yer almaktadır. Tüm katkı miktarlarında, zararlı emisyon değerlerinde azalmalar meydana gelmiştir. En etkili değer %1'lik katkı ile elde edilmiş olup emisyon değerlerinde %60'a kadar azalma gözlemlenmiştir.

Tablo 4'de ise farklı motor devirlerinde (rpm) ve farklı yakıt miktarlarında motor sıcaklığı/motor torku değerleri yer almaktadır. Değerlere göre ilave borlu yakıt ile tork değerlerinde artma, motor sıcaklığında ise azalma görülmektedir.

Petrol analiz laboratuvarında yapılan analiz neticeleri Tablo 5'de verilmiştir. Yağlama faktörü sürtünmeler üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Analizlerde görülebileceği üzere iç sürtünmelerde azalmalar meydana gelecektir.

Tablo 2- 2000 rpm devirde dizel motor için katkılı-katkısız yakıtların yakıt tüketimine etkisi

Katkı Miktarları (%)	Yakıt Tüketimi (%)
Katkısız	2.4
0.3	2.1
0.5	1.9
1	1.6
2	1.8

Tablo 3- Farklı bor katkılı yakıt katkı miktarlarında zararlı emisyon değerlerinin azalma miktarları

Katkı Miktarları (%)	Zararlı Emisyon Değerleri Azalma Miktarı (%)
0.3	38
0.5	42
1	60
2	48

Tablo 4- Farklı motor devirlerinde katkısız-katkılı yakıtların motor sıcaklık ve tork değerleri

Katkı Miktarları (%) / **Motor Devri (rpm)**	**Katkısız**	**0.3**	**0.5**	**1**	**2**	
1000	205	200	192	176	185	Sıcaklık (C°)
	100	105	110	120	115	Tork (Nm)
1500	215	210	201	192	195	Sıcaklık (C°)
	160	165	175	185	180	Tork (Nm)
2000	290	282	276	256	265	Sıcaklık (C°)
	205	210	220	230	225	Tork (Nm)
2500	385	380	373	345	360	Sıcaklık (C°)
	260	265	280	290	285	Tork (Nm)
3000	476	470	462	452	460	Sıcaklık (C°)
	280	285	295	305	300	Tork (Nm)
3500	545	530	525	515	520	Sıcaklık (C°)
	285	290	305	315	310	Tork (Nm)

Tablo 5- Petrol Analiz Laboratuvarında yapılan analiz sonuçları

	Yöntem	TS EN 590 + A1 (Yaz)	Ölçüm Belirsizliği	PAL Sonuç
Distilasyon, % (v/v)	TS EN ISO 3405			
250 °C		<65	±	
350 °C		% 85 (en az)	±	
Hacimce %95'in elde edildiği sıcaklık		360 (en fazla)	±	
CFPP, Soğuk Filtre Tıkanma Nok. °C	TS EN 116	+5 (en fazla)	±	
Kinematik Viskozite, mm2/s, 40 °C'de	TS 1451 EN ISO 3104	2.0-4.5	±	
Yoğunluk, kg/m3, 15 °C'de	TS EN ISO 12185	820-845	±	
Parlama Noktası, °C	TS EN ISO 2719	55'ten yüksek	±	
Kükürt, mg/kg	TS EN ISO 20846	10 (en fazla)	±	
Su, mg/kg	TS 6147 EN ISO 12937	200 (en fazla)	±	
Setan indisi	TS EN ISO 4264	46 (en az)	±	
Kül, % (m/m)	TS EN ISO 6245	0.01 (en fazla)	±	
Toplam Kirlilik, mg/kg	TS EN 12662	24 (en fazla)	±	
Bakır Şerit Korozyonu ,3 saat, 50 C'da	TS 2741 EN ISO 2160	1	±	
Poliaromatik Hidrokarbonlar, %(m/m)	TS EN 12916	8 (en fazla)	±	
Oksidasyon Kararlılığı, g/m3	TS EN ISO 12205	25 (en fazla)	±	
Mik. Karbon Kal. (%10 dist.) % (m/m)	TS 6148 EN ISO 10370	0.30 (en fazla)	±	
Yağ Asidi Metil Esteri (YAME), %(v/v)	TS EN 14078	7 (en fazla)	±	
Yağlama Özelliği , 60°C'de, µm	TS EN ISO 12156-1	460 (en fazla)	±62	**204**
Setan Sayısı	ASTM D 7668	51 (en az)	±	

SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar neticesinde mevcut yakıtlara bor katkılı yakıt ilave edilerek, yanma sürecinin iyileştiği, araç sistemlerinin torklarının arttığı, motor iç sürtünmelerinin azaldığı ve octan sayısının arttığı ispatlanmıştır. Ayrıca etkili sonuçlarından birisi de dünya geleceğini olumsuz yönde etkileyen zararlı emisyonlar için önemli derecede azalma sağlanmıştır. Bu verilerle borun temiz ve verimli bir katkı maddesi olduğu kanıtlanmıştır. Borun yakıt ve enerji olarak kullanılması ile ilgili çalışmaları artırmak ve yeni teknolojiler üretmek çevresel ve ekonomik anlamda fayda sağlayacaktır.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Yılmaz, V. (2010). Enerji Talebi ve Tokat'ta Elektrik Enerjisi Talebi Üzerine Bir Uygulama (YL Tezi). Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.

Mucuk, M. ve Uysal, D. (2009). Türkiye Ekonomisinde Enerji Tüketimi ve Ekonomik Büyüme. Maliye Dergisi, , Sayı 157, 105-115.

Adaçay, F.R. (2014). Türkiye İçin Enerji ve Kalkınmada Perspektifler. Aksaray Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi , Sayı 6, 87-103.

Karbon Emisyonu, Türkiye Doğal Gaz Dağıtıcıları Birliği Derneği.

Prof. Dr. Orhan Deniz, (2008). İçten Yanmalı Motorlar, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

boren.gov.tr/bor-elementi

Erarslan K., Karakoç F., BoronIgnition Systems-2; BoronFuelledEngines, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya

Atmaca H., Sevim İ., Bor'un Otomobil Yakıtı Olarak Kullanılması. Mühendis ve Makine Cilt :48, Sayı :564.

Deneysel Tasarım Yöntemi ile Karbonlama Tepkimesinin İncelenmesi

Murat Efgan KİBAR , Ayşe Nilgün AKIN

Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Umuttepe Yerleşkesi 41380 İzmit/Kocaeli (efgankibar@kocaeli.edu.tr, akinn@kocaeli.edu.tr)

ÖZET

Sodyum borhidrür'ün hidroliz tepkimesi oda sıcaklığında gerçekleşen ekzotermik bir tepkimedir. Çözelti hazırlanırken, sodyum borhidrür hızlı bir şekilde hidroliz olmak isteyecektir. Bu sebeple, tepkimenin hızını kontrol etmek için sulu çözeltiye sodyum hidroksit eklenir. Teorik olarak sodyum hidroksit hidroliz tepkimesi sonunda değişime uğramadan çıkar. Böyle bir durumda ise, hidroliz tepkimesi ürünü gaz hidrojenin yanında, çözelti fazında sodyum metaborat ve gene çözelti fazında sodyum hidroksit bulunacaktır. Alkali ortam olan bu çözelti hem karbondioksitin tutulmasında hem de sodyum metaboratın değerlendirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, hidroliz tepkimesinin yan ürünü olan sodyum metaborat'ın gerçekçi koşullarda geri kazanımını incelemek amacıyla sodyum metaborat'ın sulu çözeltilerinin karbondioksit ile tepkimesi incelenmiştir. Sıcaklık, konsantrasyon, karbondioksit akış hızı ve bor/hidroksit oranı parametreleri karbonlama tepkimesinde, deneysel tasarım yöntemi ile optimize edilerek, en yüksek karbondioksit gideriminin sağlandığı koşullar belirlenmiş ve matematiksel modeller oluşturulmuştur.

ABSTRACT

Hydrolysis reaction of sodium borohydride is an exothermic reaction that proceeds at room temperature. Mostly, sodium hydroxide is an additive to control the rapid hydrolysis and occurs at the end of the reaction without any change. In this situation sodium metaborate and sodium hydroxide will be in the by-product solution. This alkaline solution has a vital role both carbondioxide capture and evaluation of sodium metaborate

In this study, the carbonation reaction of sodium metaborate was studied in real conditions of hydrolysis by-product solution. The parameters, temperature, concentration, flow rate of carbondioxide and boron/hydroxil ion ratio, were optimized by experimental design to maximize the carbondioxide removal and mathematical models were developed.

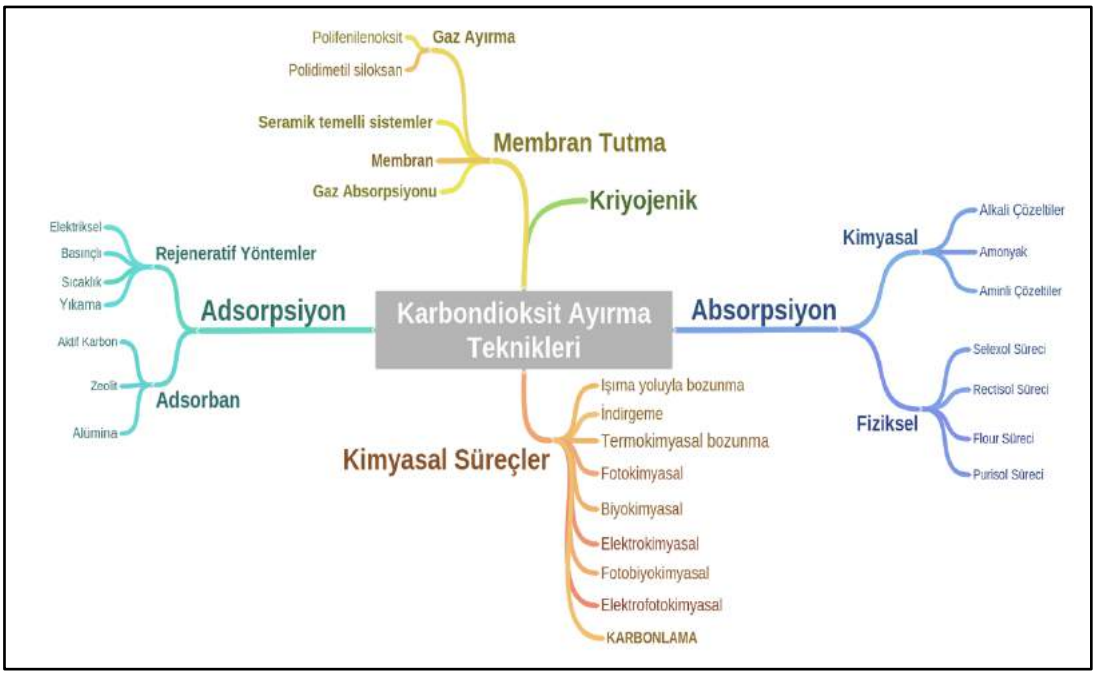
GİRİŞ

Karbondioksit, fiziksel özellikleri karşılaştırıldığında, C1 kaynaklarından olan karbonmonoksit (CO) ve fosgene ($COCl_2$) göre, daha az zehirli, depolanması ve taşınması bakımından daha az zorluk isteyen bir hammaddedir. CO2'nin birçok uygulama alanı, fiziksel ve fizikokimyasal özelliği ile ilgilidir. Karbondioksitin kullanılarak değerli kimyasalların üretimi, tutuklanması ve depolanması/azaltılması ile ilgili çalışmalar literatürde yaygın olarak sunulmuştur (Galan ve diğ., 2013, Kianpour ve diğ., 2012, Leung ve diğ., 2014, Rout ve diğ. 2014, Sreenivasulu ve diğ., 2015, Tian ve Jiang, 2012). Karbondioksitin, tutulması ve kullanımı fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle sağlanabilmektedir. Jeolojik yapılarda depolanması fiziksel tutmaya örnek verilirken, elektrokimyasal, inorganik karbonlama kimyasal süreç örnekleridir. Biyolojik metodlar için ise, alglerin ve mikropların CO_2'yi kullanması sayılabilir ve temel olarak CO_2 azaltılması i) Karbon temelli kaynakların verimli kullanılması, enerji verimliliği, ii) Alternatif

veya karbon içermeyen enerji kaynaklarının kullanılması, iii) Karbon yakalama teknolojilerinin geliştirilmesi, şekliyle üç başlık altında toplanabilir (Jeyalakshmi ve diğ., 2013, Scibioh ve Viswanathan, 2004).

Yukarıda da belirtildiği üzere, karbon temelli enerji kaynaklarının kullanılmasından vazgeçilmesi, kaynaklar tükenene kadar mümkün görünmemektedir. Ayrıca alternatif enerji kaynaklarının, birincil enerji kaynaklarına destek olması çalışmaları hala devam etmektedir. Bu durumda, üçüncü maddede verilmiş olan CO_2 yakalama teknolojileri üzerinde de çalışmalar ve iyileştirmeler yapılmalıdır.

CO_2'nin ayrılması için uygulanan teknikler ise Şekil 1'de verilmiştir ve ana hatlarıyla, çözücülerde gaz absorpsiyonu, membran ayırma, kriyojenik distilasyon, katı bir adsorbanda (inorganik veya polimerik) gaz adsorpsiyonu ve kimyasal süreçler şeklinde ifade edilebilir (Olajire, 2010, Yang ve diğ., 2008, Fukuoka, 2012).



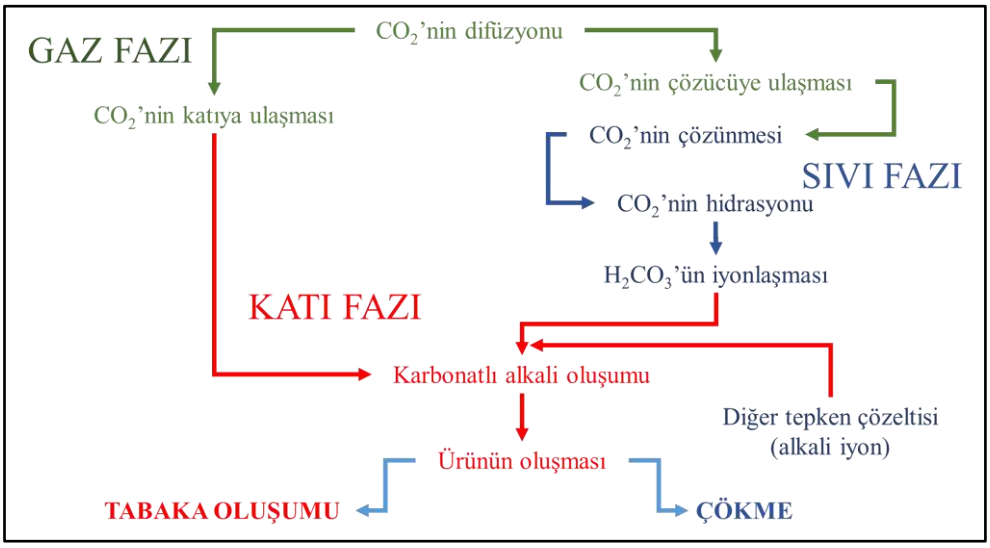
Şekil 1: CO_2 ayırma teknikleri (Olajire, 2010, Yang ve diğ., 2008)

CO_2'nin azaltılması, giderimi, değerlendirilmesi gibi başlıkların en başında ise CO_2'nin, kimyasal tepkimelerde tepken olarak kullanılması ve ihtiyaç duyulan hammaddelere dönüştürülmesidir. CO_2'nin tepken olarak kullanıldığı, kimyasal indirgeme, termokimyasal bozunma, ışıma yolu ile bozunma, foto, elektro ve biyokimyasal döünşme gibi birçok çalışma literatürde sunulmuştur (Scibioh ve Viswanathan, 2004, Jeyalakshmi ve diğ., 2013, Fukuoka, 2012).

Karbonlama mekanizması ve süreci

Sıvı ortamda karbonlama tepkimesi, CO_2'nin, kısmen ya da tamamen çözünmüş (çözelti, süspansiyon) aktif alkali katyon ile çözücü ortamında tepkimeye girmesidir. Bu durumda çekirdeklenme ve büyüme heterojen ya da homojen ortamda gerçekleşebilir. Kullanılan çözücü sadece katı için değildir. Sıvı ortamı aynı zamanda CO_2'nin de çözünebileceği bir ortam sağlar. CO_2, çözücü içinde aktif anyonlar meydana getirerek, alkali katyon ile karbonlama tepkimesini oluşturur. Endüstride bu amaçla sıklıkla amin bazlı (monoetanolamin, dietanolamin ve metildietanolamin) teknolojik uygulamalar mevcuttur (Barzagli ve diğ., 2011).

Karbonlama tepkimesi, ekzotermik olup, CO_2 ile alkali arasında tepkime ortamına bağlı olarak farklı yollar izler. Şekil 2'de tepkime mekanizması verilmiştir.



Şekil 2: Karbonlama tepkimesinin mekanizması (Lim ve diğ., 2010)

Karbonlama tepkimesi, ilk etapta CO_2'nin, hava vb. ortamlardan difüzyonla ya tepken katıya ya da çözücüye ulaşması ile başlar. Çözücü ortamında CO_2, iyonlaşırken, katı fazda, tepken katının aktif hidratına bağlı olarak hem iyon hem de moleküler şekilde bulunabilir. Çözücüye ulaşan ve iyonlaşan CO_2, çözücüdeki aktif iyonlarla tepkime girer. Eğer çözücü olarak su kullanılmışsa, bu durumda ortamda bulunan H^+ iyonları ile CO_2'nin hidrasyonu ve karbonik asit oluşumu gerçekleşir. Çözeltide bulunan alkali iyon ile tepkime sonunda ise karbonatlı alkali yapılar oluşur. Karbonlama süreci birçok etkene bağlıdır ve bu etkenler katı (çözünen), sıvı (çözücü) ve gaz (çözünen) fazların fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre karbonlama tepkimesinin özelliklerini değiştirir. Sözü geçen etkenler, Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Çözünenler ve çözücüler için belirlenmiş fiziksel ve kimyasal özellikler (Pan ve diğ., 2012)

	Katı Faz	Sıvı Faz	Gaz Faz
Fiziksel Özellikler	Partikül büyüklüğü Toplam ya da spesifik yüzey alanı Gözeneklilik Geçirgenlik Yüzey aktifliği Mikroyapısal özellikleri	Sıcaklık Konsantrasyon	CO_2 akış hızı Bağıl nem Sıcaklık Kısmi basınç
Kimyasal Özellikler	Ağır metal Hidrasyon faktörü Geçirgenlik Bileşimi	Organik İnorganik Anyon Katyon pH Geçirgenlik	Organik İnorganik CO_2 konsantrasyonu

Sıcaklığın, özellikle sıvı ortamda gerçekleşen karbonlama tepkimesinde etkisi oldukça fazladır. Sıcaklığın artmasıyla karbonlama tepkimesinin hızında artış gözlenir ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldığında CO_2'nin çözünürlüğünde azalma olur. Aynı zamanda sıcaklık, katı tepkenlerin çözünürlüğünü de etkiler, tam tersi şekilde, sıcaklığın artması katının çözünürlüğünü arttırır. Örneğin, alkali bir cüruf için yapılan çalışmada, bulamaç (slurry) tipi reaktör kullanılmış ve karbonlama tepkimesi için 30 ^oC-70 ^oC sıcaklıklar çalışılmış ve 60 ^oC'de en yüksek karbonlama dönüşmesi sağlanmıştır (Chang ve diğ., 2011).

Bu çalışmada, $NaBH_4$ hidroliz tepkimesinin yan ürünü olan $NaBO_2$'nin gerçekçi koşullarda geri kazanımını incelemek amacıyla $NaBO_2$'nin sulu çözeltilerinin CO_2 ile karbonlama tepkimesi deneysel tasarım yöntemi uygulanarak incelenmiştir.

YÖNTEMLER

Sıcaklığın artışıyla $NaBO_2$'nin çözünürlüğü artarken, CO_2'nin çözünürlüğü tam tersi bir eğilim izlemektedir. Çözünmüş ve gaz fazındaki CO_2'nin çözelti fazındaki iyonlarla (Na^+, BO_2^-) etkileşimini incelemek amacıyla tepkenlerin çözünürlük verilerine dayanarak, iki farklı deneysel tasarım öngörülmüştür. Deneysel tasarım için Design Expert 9.0 istatistiksel veri analiz programı kullanılmıştır. Deneysel tasarım 1 (DT1), $NaBO_2$'nin ve CO_2'nin konsantrasyon aralıkları düşük sıcaklıklarda Deneysel tasarım 2 (DT2)'de aynı şekilde, konsantrasyon değerleri DT1'e oranla yüksek sıcaklık değerlerinde belirlenmiştir. $NaBH_4$ hidroliz tepkimesi, NaOH eklenmiş sulu çözeltilerde gerçekleştirildiğinden, OH^- iyon konsantrasyonunun geri kazanım tepkimesine olan etkisinin incelenmesi amacıyla da, literatür verileri kullanılarak, alt ve üst limitler belirlenmiştir. Bu durumda merkezi karma tasarım dört etkenin, üç seviyesi için uygulanmıştır. Program çıktısı olarak altısı orta nokta verisi olmak üzere toplam otuz noktada deney ve en iyileme çalışması yapılmıştır. En iyileme için cevap olarak CO_2 dönüşmesi seçilmiştir. DT1 ve DT2 için, tasarımın özeti Tablo 2.'de verilmiştir.

Tablo 2. Deney tasarımında kullanılan etkenler ve sınır koşulları

Deneysel Tasarım Özeti (DT1)					
Etken	İsim	Birim	Tip	Düşük Değer	Yüksek Değer
A	Sıcaklık	^oC	Sayısal	0	30
B	Konsantrasyon	M	Sayısal	0,1	0,3
C	CO_2 Akış Hızı	mL/dak	Sayısal	100	500
D	$NaBO_2$/NaOH	mol oranı	Sayısal	0,2	1,8

Deneysel Tasarım Özeti (DT2)					
Etken	İsim	Birim	Tip	Düşük Değer	Yüksek Değer
A	Sıcaklık	^oC	Sayısal	25	75
B	Konsantrasyon	M	Sayısal	0,4	2,0
C	CO_2 Akış Hızı	mL/dak	Sayısal	100	500
D	$NaBO_2$/NaOH	mol oranı	Sayısal	0,2	1,8

Bu durumda merkezi karma tasarım dört etkenin, üç seviyesi için uygulanmıştır. Program çıktısı olarak altısı orta nokta verisi olmak üzere her bir tasarım için toplam otuz noktada deney ve en iyileme çalışması yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 3'de yanıt olarak toplam harcanan CO_2 durumu için program tarafından, üçüncü mertebe, ikinci mertebe, iki faktörlü ve doğrusal modeller önerilmiştir. İstatistiksel değerler incelenmiş ve üçüncü mertebeden denklemde etken azaltma yöntemi ile oluşturulmuş ikinci mertebe fonksiyon için ANOVA verilmiştir.

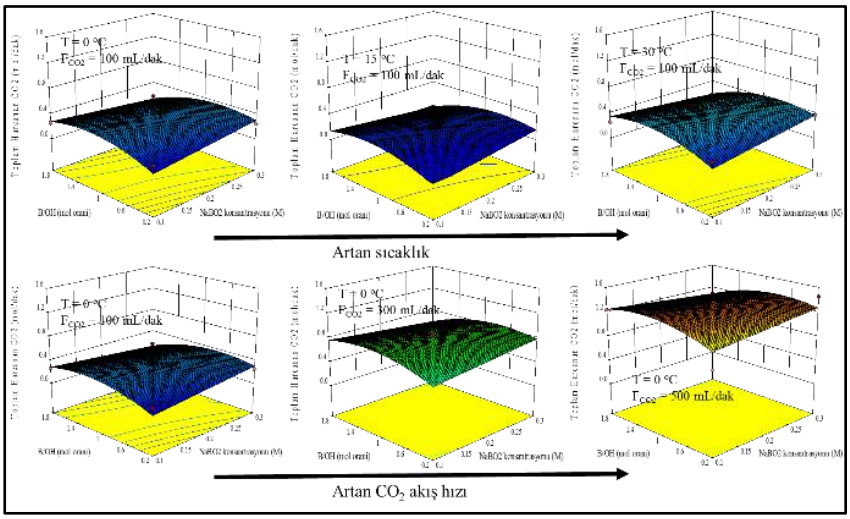
Tablo 3. DT-1, toplam harcanan CO_2 için ANOVA

Kaynak	Kareler toplamı	F değeri	p-değeri Prob > F	Yorum
Model	4,50	45,86	< 0,0001	anlamlı
A-Sıcaklık	0,020	1,40	0,2498	
B-$NaBO_2$ konsantrasyonu	3,9E-004	0,028	0,8689	
C-CO_2 akış hızı	4,24	302,77	< 0,0001	
D- $NaBO_2$/NaOH	4,6E-004	0,033	0,8577	
BD	0,12	8,62	0,0077	
A^2	0,11	8,01	0,0097	
D^2	0,076	5,46	0,0290	
Artık	0,31			
Model uygunsuzluğu	0,31	70,70	< 0,0001	anlamlı
Hata	1,3E-003			
R^2				0,9359

Elde edilen modelin sonuçları incelendiğinde toplam harcanan CO_2 için anlamlı bir model oluşturulmuştur. Değişkenler için ikinci mertebeden elde edilen ve R^2 değeri 0,9359 olan fonksiyon Denklem (1)'de verilmiştir.

$$\text{Toplam harcanan } CO_2 = 0{,}69+0{,}033A+4{,}66x10^{-3}B+0{,}49C$$
$$-5{,}063x10^{-3}-0{,}087BD+0{,}18A^2-0{,}152 \quad (1)$$

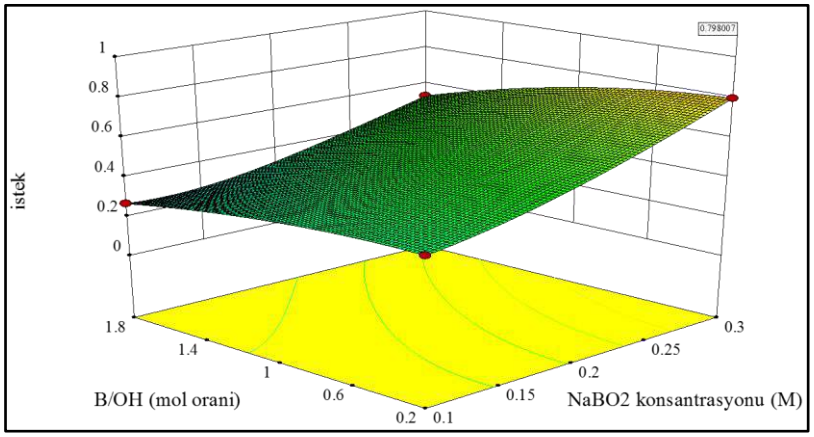
Denklem incelendiğinde $NaBO_2$ konsantrasyonunun ve $NaBO_2$/NaOH oranının toplam harcanan CO_2 üzerinde çok etkili olmadığı belirlenmektedir. Ancak $NaBO_2$ konsantrasyonu ile $NaBO_2$/NaOH etkenleri birbirini etkilemekte ve bu etki nispeten yüksek oranda yanıtı etkilemektedir. Ayrıca bu etkenler birbirleri ile de matematiksel olarak ilişkilidir. Bu ilişkinin belirlenmesi için Şekil 1'de yazılım tarafından sağlanan grafikler, etkenlerin farklı seviyeleri için çizdirilmiş ve gösterilmiştir.



Şekil 3: DT-1'de yanıt olarak toplam harcanan CO_2 (Yanıt 1) için, sıcaklık ve CO_2 akış hızı etkenlerinin tasarıma etkisi

Şekil 3'de görüldüğü üzere, sabit CO_2 akış hızlarında, sıcaklığın artmasıyla toplam harcanan CO_2 yanıtında öncelikle azalma daha sonra da tekrar bir artış durumu söz konusudur. Ancak sıcaklık etkeninin yanıt üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemektedir. CO_2 akış hızının arttırılması ise, yanıta oldukça yüksek pozitif etki sağlamaktadır.

En iyileme için seçilen koşullar, toplam harcanan CO_2'nin dönüşmesi maksimum seçilerek, deneysel olarak elde edilen yanıt sınırlarında yapılmıştır. Etkenler ise sınır koşulları içinde kalacak şekilde belirlenmiştir. Elde edilmiş olan tüm verilere göre, yapılan en iyileme (optimizasyon) çalışması için elde edilen grafik Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4: DT-1 için istek fonksiyonu grafiği

İstek fonksiyonunun grafiği incelendiğinde, tepkime sırasında CO_2 akış hızının yüksek olması gerekliliği gözelenmektedir. CO_2 akış hızının düşük olması durumunda ise özellikle en yüksek istek değeri elde edilen noktada ($NaBO_2$ konsantrasyonu = 0,3 ve $NaBO_2$/NaOH mol oranı = 0,2) değer 0,1'e kadar düşmektedir. Buna ek olarak sıcaklık değerinin 27,2 ^oC'den yüksek ve CO_2 akış hızı değerinin 289,2 mL/dak'dan düşük değerlerde olması istek fonksiyonunda tanımsızlığa sebep olmaktadır. Böylece düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilecek tepkime için gerekli koşullar belirlenirken, belirli sıcaklık değerleri için minimum olması gereken CO_2 akış hızı, bu kriterlere göre belirlenmelidir.

DT-1'den elde edilen sonuçlar toparlanacak olursa, düşük sıcaklıklardaki karbonlama tepkimesi için CO_2 akış hızı en önemli etkendir yani sisteme gönderilen CO_2'nin molü karbonlama tepkimesinde çok önemlidir. Sıcaklık her iki tepken için de çözünürlük açısından önemlidir ve tepkime koşullarının belirlenmesinde önemli rolü vardır.

Tablo 4'de DT-2 için toplam harcanan CO_2'ye bağlı olarak ANOVA oluşturulmuştur. İzlenen yöntem DT-1'de olduğu gibi, toplam harcanan CO_2, şeklindedir.

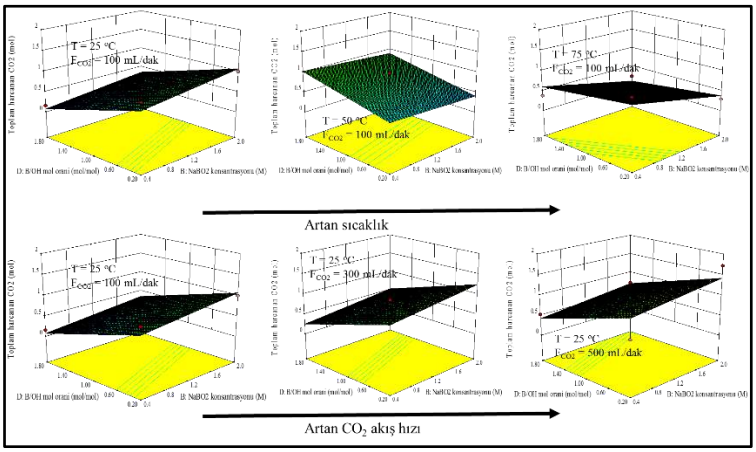
Tablo 4. DT-2, toplam harcanan CO_2 için ANOVA

Kaynak	Kareler toplamı	F değeri	p-değeri Prob > F	Yorum
Model	2,68	4,23	0,0034	anlamlı
A-Sıcaklık	0,018	0,28	0,6017	
B-$NaBO_2$ konsantrasyonu	0,073	1,15	0,2963	
C-CO_2 akış hızı	0,010	0,16	0,6901	
D- $NaBO_2$/NaOH mol oranı	0,12	1,89	0,1853	
AB	0,65	10,21	0,0048	
AC	1,4E-003	0,021	0,8853	
AD	0,18	2,82	0,1095	
A^2	0,038	0,61	0,4457	
A^2C	0,023	0,36	0,5572	
A^2D	0,44	7,03	0,0158	
Artık	1,20			
Model uygunsuzluğu	0,75	0,59	0,7993	Anlamlı değil
Hata	0,45			
R^2				0,6901

Tablo 4'te elde edilen verilere göre, ikinci mertebeden anlamlı bir model oluşturulmuştur. Toplam harcanan CO_2 için matematiksel model Denklem (2)'de verilmiştir,

$$\text{Toplam harcanan } CO_2 = 0,79 - 0,031A - 0,064B + 0,072C$$
$$+0,24D - 0,20AB + 9,2x10^{-3}AC + 0,11AD$$
$$-0,073A^2 + 0,11A^2C - 0,50A^2D \qquad (2)$$

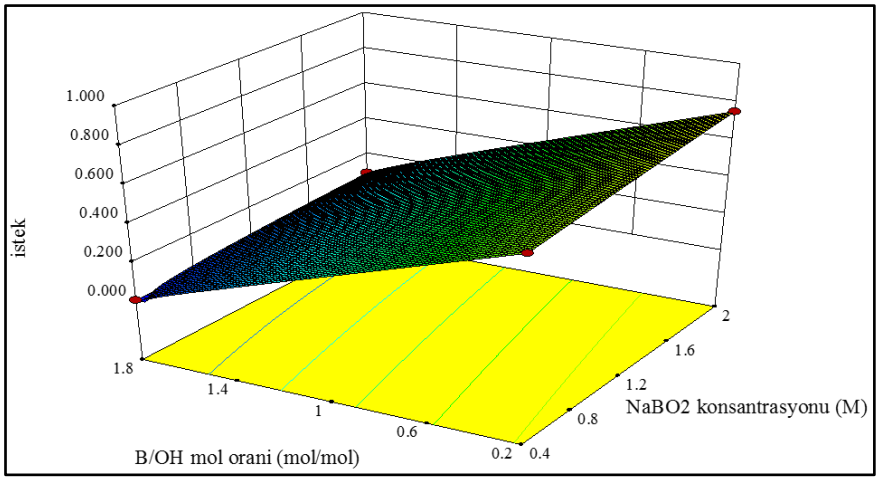
Denklem elemanları incelendiğinde, yanıta en önemli $NaBO_2$/NaOH mol oranı etkeni tarafından olmaktadır. Ayrıca sıcaklık etkeni, yanıtı, hem doğrusal hem de ikinci mertebeden etkilemektedir. Şekil 5'de, etkenlerin toplam harcanan CO_2 yanıtı üzerindeki etkileri gösterilmiştir.



Şekil 5: DT-2'de yanıt olarak toplam harcanan CO_2 (Yanıt 1) için, sıcaklık ve CO_2 akış hızı etkenlerinin tasarıma etkisi

Artan sıcaklık etkisinin yanıta etkisi Şekil 5'de gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda en yüksek CO_2 tükemi için, yüksek $NaBO_2$ konsantrasyonu ve düşük $NaBO_2$/NaOH mol oranında sağlanırken, sıcaklık etkeninin dereceli olarak artması ile $NaBO_2$ konsantrasyonundan bağımsız ancak yüksek $NaBO_2$/NaOH mol oranına doğru kaymaktadır. Sıcaklığın en yüksek seviyeye ulaşması durumunda ise, düşük $NaBO_2$ konsantrasyonu ile düşük $NaBO_2$/NaOH mol oranına doğru yüksek CO_2 tüketimi sağlanabilmektedir. Sonuç olarak, sıcaklık ve CO_2 akış hızı etkenleri, 0 seviyesinde tüketim hızına etkili değilken, -1 ve +1 seviyelerini büyük ölçüde etkilemektedir.

En iyileme için seçilen koşullar DT-1'de olduğu gibi, toplam harcanan CO_2'nin dönüşmesi maksimum seçilerek, deneysel olarak elde edilen yanıt sınırlarında yapılmıştır. Elde edilmiş olan verilere göre, yapılan en iyileme (optimizasyon) çalışması için elde edilen grafik Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6: DT-2 için istek fonksiyonu grafiği

Çoklu değişkenli tasarımlarda istek fonksiyonu, belirlenen hedefe ulaşmada etkenlerin birbirleriyle olan ilişkilerinin incelemesi açısından kullanışlı bir araçtır. Şekil 6'da görüldüğü üzere, belirlenen hedefler için elde edilen en yüksek istek değeri 0,754 bulunmuştur. Elde edilen başka bir sonuç ise, yüksek sıcaklıklarda CO_2 akış hızının düşük olmasıyla, istek fonksiyonunda tanımsızlık meydana gelmektedir. Böylece, $NaBO_2$ ve CO_2'nin çözünürlükleri ile tepkime koşulları arasında uygun bir tasarım yapılmıştır.

SONUÇLAR

DT-1 ve DT-2 karşılaştırıldığında, etkenlerin yanıta olan bireysel etkileri yanında, etkenlerin de birbirlerini etkilemesi söz konusudur. Bu sebeple, herhangi bir etkendeki değişim, diğer etkeni bu da yanıtı etkilemektedir. Seçilen etkenler ayrıca tasarımlar için uygun aralıklarda belirlenmiştir. Her iki tasarımda da en az bir etkenin değişiminin yanıta etkisi olan diğer etkenlerin de değiştirilerek yanıtın maksimize edilebileceğidir. Tasarımlardaki temel farklılıklar ise, DT-1'de yanıtı belirleyici şekilde CO_2 akış hızı etkeni rol alırken, DT-2'de, sıcaklık etkeninin yanıta büyük etkisi olmaktadır.

En iyileme için seçilen koşullar, toplam harcanan CO_2'nin dönüşmesi maksimum seçilerek, deneysel olarak elde edilen yanıt sınırlarında yapılmıştır. Etkenler ise sınır koşulları içinde kalacak şekilde belirlenmiştir. CO_2 akış hızının düşük olması durumunda ise özellikle en yüksek istek değeri elde edilen noktada ($NaBO_2$ konsantrasyonu = 0,3 ve $NaBO_2$/NaOH mol oranı = 0,2) değer 0,1'e kadar düşmektedir. Buna ek olarak sıcaklık değerinin 27,2 ^oC'den yüksek ve CO_2 akış hızı değerinin 289,2 mL/dak'dan düşük değerlerde olması istek fonksiyonunda tanımsızlığa sebep olmaktadır.

Sonuç olarak, gaz-çözelti karbonlama tepkimesi için verim, belirlenmiş tüm etkenlere bağlıdır. Seçilen herhangi bir etken için, artışı ile karbonlama verimini arttırır veya tam tersini söylemek mümkün değildir. Yüksek karbonlama verimi elde etmek için, tepkime koşullarının iyi belirlenmesi ve tolerans değerlerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK 216M186 numaralı proje ile desteklenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Barzagli, F., Mani, F. & Peruzzini, M., 2011. From greenhouse gas to feedstock: formation of ammonium carbamate from CO2 and NH3 in organic solvents and its catalytic conversion into urea under mild conditions. *Green Chemistry*, 13(5), p.1267.

Chang, E.E. et al., 2011. Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), pp.558–564.

Fukuoka, S., 2012. *Non-phosgene Polycarbonate From CO2-industrialization of Green Chemical Process*, Hauppauge, N.Y., Nova Science Publishers, Inc., 1-302.

Galan, I., Glasser, F.P. & Andrade, C., 2013. Calcium carbonate decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(2), pp.1197–1202.

Jeyalakshmi, V. et al., 2013. Application of photo catalysis for mitigation of carbon dioxide. *Research on Chemical Intermediates*, 39(6), pp.2565–2602.

Kianpour, M., Sobati, M.A. & Shahhosseini, S., 2012. Experimental and modeling of CO2 capture by dry sodium hydroxide carbonation. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(2012), pp.2041–2050.

Leung, D.Y.C., Caramanna, G. & Maroto-Valer, M.M., 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39(2014), pp.426–443.

Lim, M. et al., 2010. Environmental remediation and conversion of carbon dioxide (CO2) into useful green products by accelerated carbonation technology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(1), pp.203–228.

Olajire, A.A., 2010. CO2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy*, 35(6), pp.2610–2628.

Pan, S.Y., Chang, E.E. & Chiang, P.C., 2012. CO2 capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: A review on its principles and applications. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), pp.770–791.

Rout, K.R. et al., 2014. Kinetic rate of CO2 uptake of a synthetic Ca-based sorbent: Experimental data and numerical simulations. *Fuel*, 120(2014), pp.53–65.

Scibioh, A. & Viswanathan, B., 2004. Electrochemical reduction of carbón dioxide a status report. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, 70(3), p.407.

Sreenivasulu, B. et al., 2015. A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41(2016), pp.1324–1350.

Tian, S. & Jiang, J., 2012. Sequestration of flue gas CO2 by direct gas-solid carbonation of air pollution control system residues. *Environmental Science and Technology*, 46(24), pp.13545–13551.

Yang, H. et al., 2008. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), pp.14–27.

Hidrojen Depolama Malzemelerinden n-Bütilamin Boranın Sentez Koşullarının İncelenmesi

Hatice Begüm MURATHAN[1], Gülay ÖZKAN[2], Göksel ÖZKAN[3]

[1] Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06570 (begummurathan@gazi.edu.tr)
[2]Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06100 (gozkan@eng.ankara.edu.tr)
[3] Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06570 (gozkan@gazi.edu.tr)

ÖZET

Fiziksel ve kimyasal hidrojen depolama malzemeleri dünyada gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır. Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri içinde bor içeren bileşiklerden borhidrürler yanında amin boranların da (amonyak boran, alkil amin boranlar ve aril amin boranlar) gün geçtikçe önem kazandığı görülmektedir. Bu çalışmada, yüksek kararlılığa sahip n-bütilamin boranın (n-BAB, $C_4H_9NH_2BH_3$) sentez koşulları incelenmiştir. Sodyum borhidrür (SBH, $NaBH_4$), n-bütilamin (n-BA, C_4H_9N) ve amonyum sülfat (AS, $(NH_4)_2SO_4$) reaktifleri kullanılarak yürütülen sentez çalışmalarında; sıcaklık ve çözücü miktarının n-BAB üretim verimine etkisi incelendi. Deneylerde reaktiflerin stokiyometrik oranları (SBH:AS:n-BA-2:1:2)sabit tutulmuştur. Çalışmalar sonucunda çözücü (tetrahidrofuran (THF)) miktarının artmasıyla üretim veriminin %8 ila %18 civarında arttığı görülmüştür. Çözücü(THF) miktarı sabit tutulduğunda ise sıcaklığın 20°C'den 45°C'ye arttırılmasıyla n-BAB üretim veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Sentezlenen n-BAB'ın yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve X Işını Kırınımı (XRD) analizleri yapılmış ve yüksek saflıkta üretilebileceği görülmüştür.

ABSTRACT

Physical and chemical hydrogen storage materials are becoming more and more important day by day. As chemical hydrogen storage material, in addition to boron compounds (boronhydrides), amine boranes like ammonia borane, alkyl amine boranes and aryl amine boranes are increasing their importance. In this paper, high stable n-butylamine borane (n-BAB, $C_4H_9NH_2BH_3$) product conditions were studied. In synthesis of n-BAB, sodium borohydride (SBH, $NaBH_4$), n-butylamine (n-BA, C_4H_9N) and ammonium sulphate (AS, $(NH_4)_2SO_4$) were used as reagents. The stoichiometric ratios of the reagents (SBH: AS: n-BA-2:1:2) were kept constant. The effect of temperature and solvent amount on the production efficiency were investigated. Experimental results showed that, the production efficiency increased by 8% to 18% by increasing the amount of solvent (tetrahydrofuran - THF). At constant solvent (THF) amount, when the temperature increased 20ºC to 45ºC, it was observed that the product efficiency decreased. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (X-RD) were used to determine structural properties of synthesized product in which n-BAB can be produced with high purity.

GİRİŞ

Hidrojen, kullanılmakta olan fosil yakıtların yerini alması beklenen bir enerji taşıyıcısıdır. Yapısında hidrojen barındıran metal ve kimyasal hidrürler hidrojenin katı halde etkin bir şekilde depolanabilmesini sağlar. Yapısında bor içeren hidrojen depolama maddeleri içinde en yaygını sodyum bor hidrür olmakla birlikte amin boranlar da alternatif olarak ilgi çekmektedir[1]. Amin boranlar ($BNRR'R''N{\cdot}BH_3$ (R, R′, R″=H, alkil, aril)) indirgeyici ve hidroborasyon reaktifleri

olarak kullanılırken son yıllarda hidrojen depolama maddeleri olarak önerilmektedir [2]. Burg ve Schlesinger'ın yaptıkları çalışmada amin boranları doğrudan diborandan sentezlemişlerdir [3]. Diboran dışında THF-boran, metil sülfür boran gibi boran kompleksleri ve bor hidrürlerden amin boranlar sentezlenmektedir. Amin boranların sentezinde aril ya da alkil grubu bulunan (metilamin, etilamin, fenilamin gibi) amin veya bunların tuzlarının (amin·HCl) herhangi bir boran kompleksi ile reaksiyonundan elde edilmektedir. Amin boranların sentezinde kullanılan bu tip reaksiyonun genelleştirilmiş stokiyometrik ifadesi Eşitlik 1'de verilmiştir [4].

$$2NaBH_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2(H_{3-n})R_nN \xrightarrow{THF,1M} 2(H_{3-n})R_nNBH_3 + 2NH_3 + Na_2SO_4 + 2H_2 \uparrow \quad (1)$$

Bu çalışmada n-BAB'ın sentezi amaçlanmış ve sentez parametreleri olarak sıcaklık ile çözücü miktarı seçilmiştir. Parametreler için sıcaklık aralığı 20ºC-45ºC, çözücü miktarı 6ml-114,5 ml seçilmiştir.

YÖNTEM

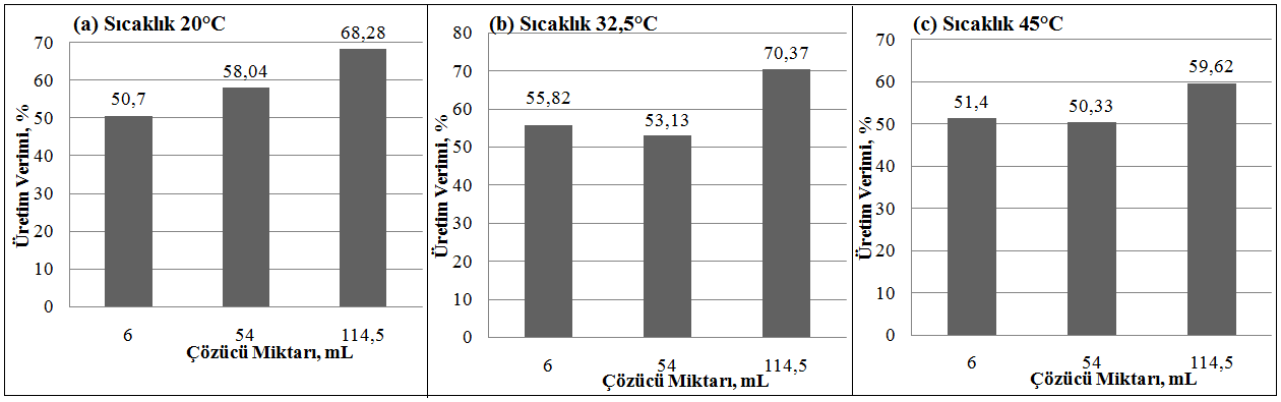
Alkil amin boranın sentezinde alkil grubu olarak n-bütilamin (n-BA) (Sigma- Aldrich), bor kaynağı olarak sodyum borhidrür (Fluka, %99) kimyasallarına ilaveten amonyum sülfat (Riedel-de-Haen) ve çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) (Sigma- Aldrich) kullanılmıştır.
Sentez ortamı manyetik karıştırıcı ve ısıtıcıda iki boyunlu pyrex cam reaktör ve geri soğutucusu kullanılmıştır. Isıtma ve karıştırma işlemi sıcaklık kontrolü manyetik karıştıcı-ısıtıcıda yapılmıştır. Sentez ortamının sıcaklığı 20ºC, 32,5ºC ve 45ºC, çözücü miktarı 6ml, 54ml ve 114,5ml THF kullanılarak 2,5h süre sonra reaksiyonlar sonlandırılmıştır. Ürün karışımı önce vakum filtrasyon ardından vakum evoparasyon ve nihai olarak vakum etüvde 70°C'de kurutulmuştur.
Karakterizasyon amacıyla kullanılan FTIR analizlerinde pellet hazırlamak amacıyla kurutulmuş %99,5 saflıkta KBr kullanılmıştır. FTIR çekimleri Jasco FT-IR 480+ marka FT-IR cihazında gerçekleştirilmiştir. XRD analizi ise PANalytical marka Empyrean modelinde bakır (Cu) tüpte 5-90 derece arasında 45 mA ve 40 kV şiddetinde gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Stokiyometrik olarak sentezlenen n-BAB'ın 2,5h olarak belirlenen reaksiyon süresince farklı sıcaklık ve çözücü miktarının üretim verimine etkileri incelenmiştir (Şekil 1 ve 2). Literatürde sodyum borhidrürün bor kaynağı olarak kullanıldığı çalışmalarda amin boranların sentezinin genellikle oda sıcaklığında yapıldığı gözlemlenmiştir[4, 5]. Bu sebeple yürütülen çalışmada da oda sıcaklığı ve üzeri sıcaklıklarda çalışılmıştır. Yürütülen deneysel çalışma sonucunda üretilen ürünlerin sentez verimleri aşağıda verilen Eş. 2'ye göre hesaplanmıştır.

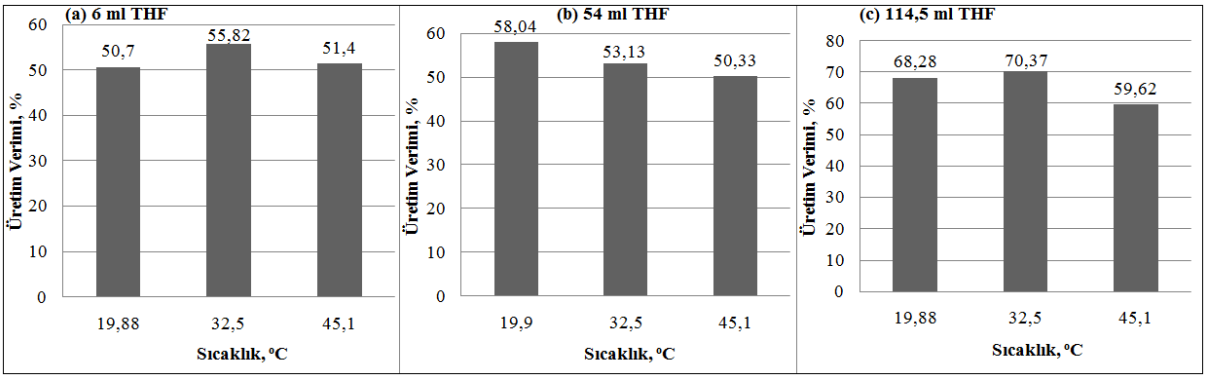
$$\%\,\text{üretim verimi} = \frac{\text{üretilen ürün miktari}}{\text{stokiyometrik ürün miktari}} \times 100 \quad (2)$$

Şekil 1a'de görüldüğü üzere sıcaklık 20°C iken çözücü miktarının arttırılmasıyla n-BAB'ın üretim verimi %50,7'den %68,28'e artmıştır. Bu artış Şekil 1(a-c)'de görüldüğü gibi her üç sıcaklıkta da benzer bir değişim göstermiştir ve en iyi verim (%70,37) çözücü miktarının en yüksek tutulduğu seviyede belirlenmiştir. Çözücü miktarının 6ml-54ml seçilmesi durumunda üretim veriminin hemen hemen eşit kaldığı 54 ml'nin üstünde ise önemli bir oranda arttığı görülmüştür.



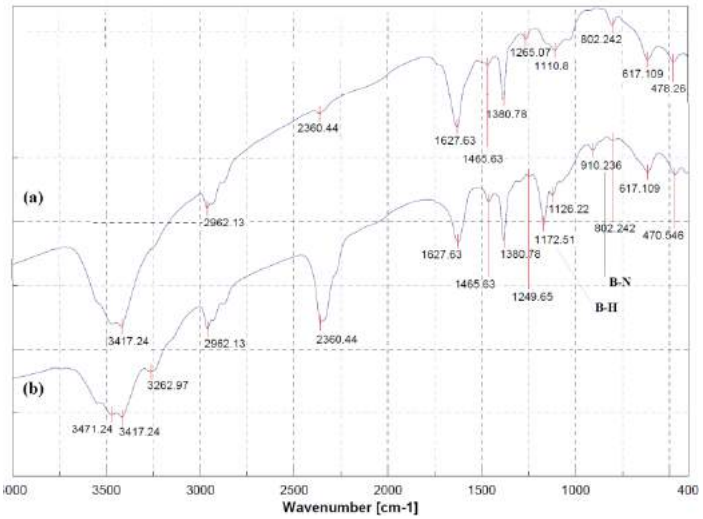
Şekil 1. Çözücü miktarının üretim verimine etkisi

Sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla oluşturulan sıcaklığa karşı n-BAB üretim verimleri Şekil 2(a-c)'de verilmiştir. Çözücü miktarı düşükken üretim verimi sıcaklığın artmasıyla önemli bir değişiklik göstermemiş olup yaklaşık %51 düzeyinde kalmıştır. Çözücü miktarının orta seviyede tutulduğunda ise sıcaklığın artmasıyla üretim veriminin %58'den yaklaşık %50'ye düşmüştür. Çözücü miktarının yüksek tutulmasıyla üretim verimi 20°C ila 32,5°C'de sabit kaldığı (~%70) 45°C'de ise önemli bir düşüş görülmüştür. Sonuç olarak sıcaklığın 20°C ila 32,5°C'deki etkisinin incelendiği çalışmada literatürde verilen oda sıcaklığı koşuluna uygun olduğu gözlemlenmiştir [4, 5]. Diğer taraftan bu tür sentezlerde çözücü miktarının yüksek tutulmasının verimi olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.



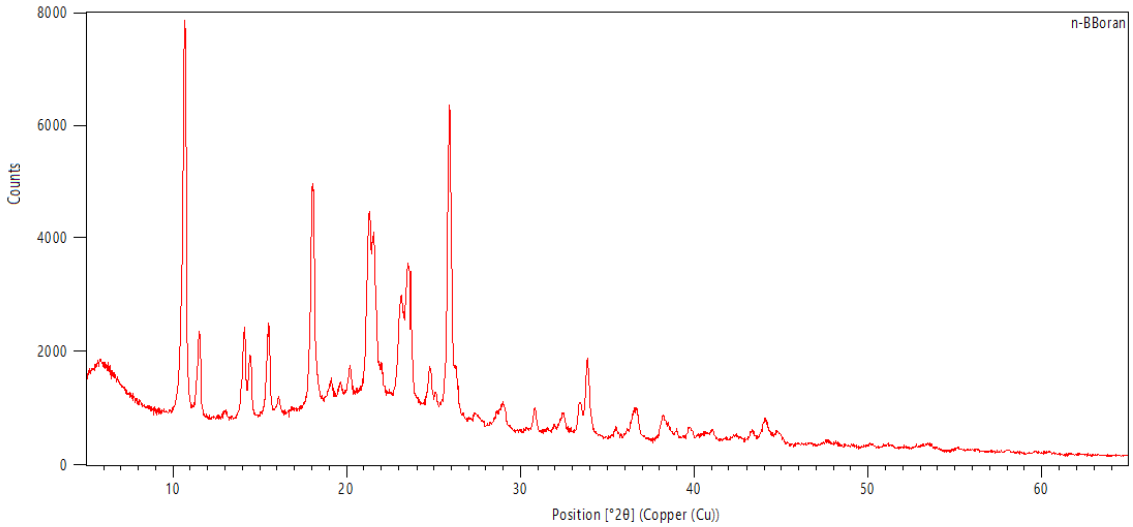
Şekil 2. Sıcaklığın üretim verimine etkisi

n-BA ve sentezlenen n-BAB'ın FTIR çekim sonuçları ve literatürdeki değerler ile karşılaştırılarak (Şekil 3) sentez ürünündeki B-N (910,263 cm^{-1}), B-H (1172,22 cm^{-1}) karakteristik bağları belirlenmiştir. n-BAB'ın FTIR pik değerleri; 3471,24 cm^{-1} ile 3417,24 cm^{-1} N-H gerilmesi, 2962,14 cm^{-1} CH_3 bükülmesi, 1627,63 cm^{-1} N-H bükülmesi, 1465,63 cm^{-1} ve 1380,78 cm^{-1} CH_2 bükülmesi, 1110,8 cm^{-1} C-N gerilmesi, 802,242 cm^{-1} N-H sallanması görülmüştür [6, 7]. Temel olarak bu piklerin ticari aminle uyuştuğu BH ve BN piklerinden sentezlenen ürünlerin n-BAB olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. (a) n-bütilamin ve (b) sentezlenen n-bütilamin boranın FTIR sonuçları

Sekil 4'de sentezlenen n-BAB'ın XRD sonuçları bulunmaktadır. Kütüphaneden ve literatürden n-BAB'a ait XRD spektrumuna ulaşılamamıştır. Bu sebeple t-BAB ile karşılaştırma yapılmıştır. 15°-35° (2θ) değerleri arasında çıkan piklerin literatürde yer alan tert-bütilamin boran (t-BAB) [8] ile benzer olduğu görülmüştür.



Şekil 4. Sentezlenen n-BAB'nın XRD sonuçları

SONUÇLAR

n-BAB'nın sentez çalışmasında sodyum borhidrür bor kaynağı olarak kullanılırken sıcaklığın oda sıcaklığı veya daha düşük sıcaklıklarda olması uygun bulunmuştur. Çözücü miktarının arttırılması üretim verimini %50'lerden %70'lere çıkardığı görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Rektörlüğünün 06/2018-08 proje kod numaralı bilimsel araştırma projesi ile desteklenmektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Yadav,M., & Xu, Q. (12). Liquid-phase chemical hydrogen storage materials**.** ***Energy& Environmental Science***, 5(12), 9698-9725.

[2] Stubbs, N. E., Robertson, A. P., Leitao, E. M., and Manners, I. (13). Amine–borane dehydrogenation chemistry: Metal-free hydrogen transfer, new catalysts and mechanisms, and the synthesis of polyaminoboranes. ***Journal of Organometallic Chemistry***, *730*, 84-89.

[3] Burg, A. B., and Schlesinger, H. I. (1937). Hydrides of boron. VII. evidence of the transitory existence of borine (BH_3):borine carbonyl and borine trimethylammine. ***Journal of the American Chemical Society***, *59*(5), 780-787.

[4] Ramachandran, P. V., and Kulkarni, A. S. (17). *U.S. Patent No. 9,834,448*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[5] Cao, N., Su, J., Luo, W., and Cheng, G. (14). Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane catalyzed by graphene supported Ru@Ni core–shell nanoparticles. ***International Journal Of Hydrogen Energy***, *39*(1), 426-435.

[6] Kipkemboi, P. K., Kiprono, P. C., & Sanga, J. J. (03). Vibrational spectra of t-butyl alcohol, t-butylamine and t-butyl alcohol+ t-butylamine binary liquid mixtures. ***Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia***, *17*(2).

[7] Paolone, A., Teocoli, F., Sanna, S., Palumbo, O., & Autrey, T. (13). Temperature dependence of the infrared spectrum of ammonia borane: librations, rotations, and molecular vibrations. ***The Journal of Physical ChemistryC***, *117*(2), 729-734.

[8] Guo Yanhui, Zheng Xiongfei, Song Yuanzhou (15). C.N. Patent No:104628755. Production of amine borane complex, China.

Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretim Sisteminin Geliştirilmesi

Fatma Gül BOYACI SAN, Çiğdem KARADAĞ, Betül ERDÖR TÜRK, Ekrem ÇENGELCİ, Murat KILIÇ, Emin OKUMUŞ

TUBITAK MAM Enerji Enstitüsü, Gebze-Kocaeli (fatmagul.boyaci@tubitak.gov.tr; cigdem.karadag@tubitak.gov.tr; betul.turk@tubitak.gov.tr; ekrem.cengelci@tubitak.gov.tr; kilic.murat@tubitak.gov.tr; emin.okumus@tubitak.gov.tr)

ÖZET

Yakıt pilleri, hidrojenin oksijen ya da hava ile elektrokimyasal tepkimesi sonucunda elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Yüksek verimleri, sessiz çalışması, modüler yapılı olması, şebekeden bağımsız elektrik üretimi, yakıt esnekliği, ısıl izlenebilirliğinin olmayışı ve çevre dostu olması gibi üstünlükleri ile çok geniş bir alanda uygulama potansiyeline sahiptir. Bu çalışmada yakıt pilli araç uygulamalarına yönelik hidrojen ihtiyacının karşılanması için sodyum borhidrür temelli hidrojen üretim katalizörü ve sistemi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonrasında tekrar kullanıma uygun kararlı, düşük maliyetli katalizör ve bu katalizör çalışmasına uygun hidrojen üretim sistemi geliştirilmiş ve istendiğinde/gerektiğinde minimum 65L/dak ve 5-6 bar hidrojen üretilmiştir.

ABSTRACT

Fuel cells are systems that generate electrical energy as a result of the electrochemical reaction of hydrogen with oxygen or air. It has a wide range of application potential due to its high efficiency, silent operation, modular structure, independent power generation, fuel flexibility and environmental friendliness. In this study, it is aimed to develop sodium borohydride based hydrogen production catalyst and system in order to meet the need of hydrogen for fuel cell vehicle applications. After the studies carried out, a stable, low cost catalyst suitable for reuse and a hydrogen production system suitable for this catalyst study were developed and hydrogen with minimum flow rate of 65 L / min and pressure of 5-6 bar was produced.

GİRİŞ

Temiz bir çevre için ulaşım sektöründe zehirli gaz emisyonlarına yol açmayan elektrikli araçların kullanılması çok önemlidir. Bugüne kadar önemli firmalar elektrikli araç modellerini piyasaya sürmüş olmalarına karşın elektrikli araçlar beklentiler düzeyinde yaygınlaşamamıştır. Elektrikli araçların kısa vadede yaygınlaşmasındaki başlıca engeller enerji yoğunluklarının düşük olması (~200 Wsaat/kg), menzillerinin kısalığı (250-300km) ve aracın bu menzili almasından sonra şarj olmasındaki bekleme sürelerinin uzunluğudur. Batarya ve şarj sorunu çözülene kadar menzil artırıcı sisteme sahip elektrikli araçlar önemli bir seçenek olarak ön plana çıkmaktadır. Elektrikli araçların mevcut menzillerinin yetersiz kaldığı durumlarda menzil artırıcı kullanımı önemli avantajlar sağlamaktadır ve ticarileşme sürecini hızlandırmaya katkı sağlayacaktır. Elektrikli araçlarda menzil artırma, konvansiyonel sıvı yakıtla çalışan sistemler ile sağlanabileceği gibi yakıt pili gibi elektriğin doğrudan üretildiği ve elektrikli araçlar için ticarileşme sürecinde son nokta olan ileri teknoloji sisteminin kullanımı ile de mümkün olabilmektedir. Geleneksel araçtan yakıt pilli araca geçişte yakıt pillerinin menzil artırıcı olarak yaygınlaşması beklenmektedir. Batarya ve yakıt pilinin birlikte kullanımı ile iki teknolojinin avantajından faydalanmak mümkün olmaktadır. Elektrikli araçlarda yakıt pili kullanımı

konusunda farklı stratejiler vardır ve bunların seçimi başlıca menzil, verim ve fiyata bağlıdır. Bununla birlikte
Yakıt pilleri, hidrojenin oksijen ya da hava ile elektrokimyasal tepkimesi sonucunda elektrik enerjisi veren sistemlerdir. Yüksek verime ve güç yoğunluğuna ek olarak, yakıt pilleri sessiz olması, modüler yapılı olması, şebekeden bağımsız elektrik üretimi, yakıt esnekliği ve çevre dostu olması gibi üstünlüklere sahiptir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonları yakıt pillerini avantajlı kılar. Yakıt pilleri, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az veya bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedir. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Yakıt pilleri, bataryalara alternatif önemli teknolojilerden biridir, enerji yoğunlukları yüksektir ve yakıt beslendiği sürece menzil sorunu bulunmamaktadır.

Yakıt pillerinin karşılaştığı en önemli sorun hidrojenin depolanması ve dağıtımıdır. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrürler şeklinde de depolanabilir. Hidrojen kaynağı olarak sodyum borhidrürün kullanılması ile hidrojen depolamanın tüm risk ve zorlukları büyük ölçüde ortadan kaldırılmış olur. Sodyum borhidrür, yakıt pilinde doğrudan kullanılabildiği gibi bir katalizör yardımıyla hidrojen üretildikten sonra hidrojenin yakıt piline beslenmesiyle de kullanılabilmektedir. Sodyum borhidrürün sulu alkali çözeltileri katalitik olarak depolamış olduğu hidrojeni verir. Sodyum borhidrür ağırlıkça % 20 hidrojen depolayabilir, yanıcı/patlayıcı değildir, hidrojen verme reaksiyonu kolaylıkla kontrol edilebilir, açığa çıkan hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı ise sudan gelmektedir, katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılabilir. Sodyum borhidrürün enerji yoğunluğu 9.3kWh/kg'dır. Ayrıca Türkiye, %70'in üzerindeki bir payla dünyadaki en zengin ve kaliteli bor rezervlerine sahip ülkedir. Bu nedenle yakıt pil teknolojisinde sodyum borhidrürün kullanımı ülkemiz için ayrıca stratejik bir öneme sahiptir.

Bu çalışmada TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Yakıt Pili Grubu'nun sodyum borhidrür temelli yakıt pilli menzil artırıcı araç kapsamında yapmış olduğu hidrojen üretim katalizörü ve hidrojen üretim sistemi geliştirme çalışmaları ve araç entegrasyonu özetlenmiştir.

YÖNTEMLER

Çalışma kapsamında, sodyum borhidrürden hidrojen üretim sisteminde kararlı ve tekrar kullanıma sahip, yüksek katalitik aktiviteli, fiziksel olarak yapısı bozulmayan ve düşük maliyetli katalizör geliştirilmesi çalışılmıştır. Hem destek malzemesi hem de destek üzerinde kullanılacak katalizör seçimi için yoğun araştırmalar yapılmıştır. Geliştirilen ve ümit olduğu belirlenen katalizörler kesikli sistem yanında sürekli olarak farklı şekillerde beslemeler ile sürekli reaktörde de test edilmiştir. Deneylerde kullanılan hidrojen üretim sistemi Şekil 1'de görülmektedir. Hidrojen üretim sisteminde yakıtın geri döndürülmesi, ara tank kullanımı ve farklı ısıtma soğutma stratejileri gibi farklı çalışmalar da yapılarak sistem son haline getirilmiştir.



Şekil 1. Hidrojen üretim sistemi

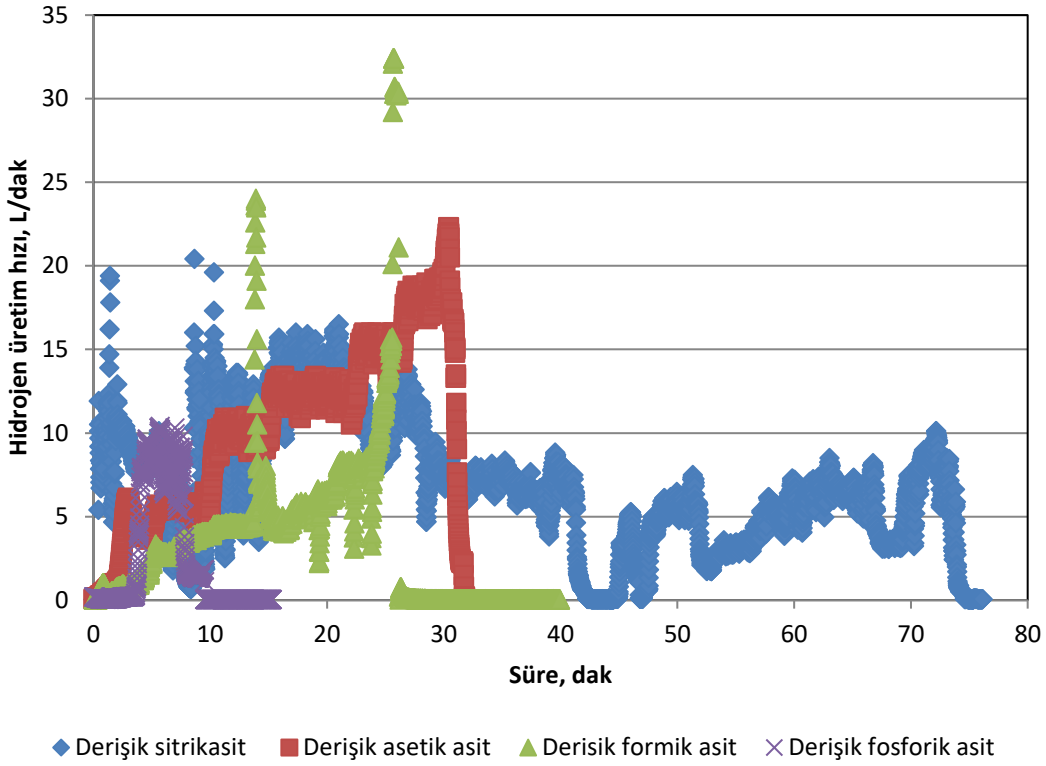
BULGULAR VE TARTIŞMA

Sodyum borhidrür su ile reaksiyona girerek hidrojen ve sodyum metaborata dönüşür.

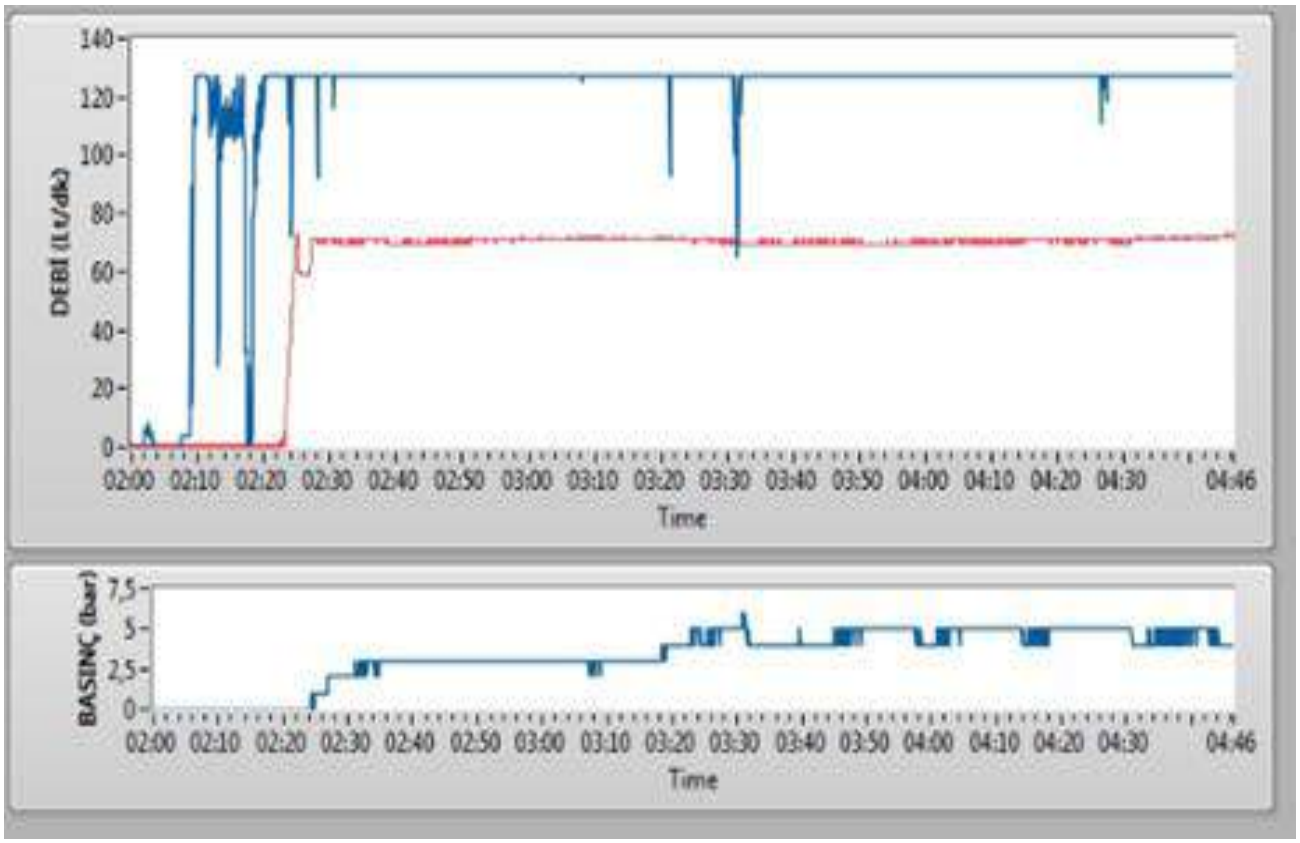
$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + NaBO_2 + ısı \quad \Delta H = -212.1$ kJ/ mol

Sodyum borhidrürün su ile olan hidrolizi heterojen ve homojen katalizörlerin kullanımı ile hızlandırılabilmektedir. Homojen ve heterojen katalizör kullanımının birbirine karşı avantaj ve dezavantajları olmakla birlikte hidroliz reaksiyonu için kullanılacak katalizörlerdeki en büyük sorun katalizörün tekrar kullanım ile aktivite kaybı, düşük aktivite ve reaksiyon ortamından kolayca ayrıştırılamamasıdır (Murugesan, 2009; Kim, 2010; Retnamma, 2011; Bartkus, 2013).

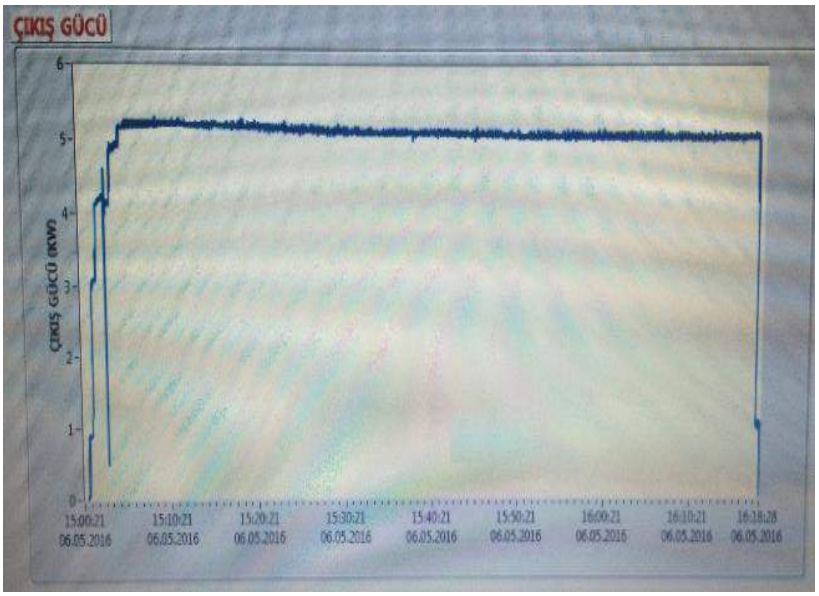
Çalışmada homojen ve heterojen katalitik sistemlerde çok sayıda hidrojen üretim denemeleri gerçekleştirilmiştir. Homojen katalizör ve proje çalışma kapsamında geliştirilen heterojen katalizörlere ait veriler sırasıyla Şekil 2 ve Şekil 3'te görülmektedir. Şekil 3a'da görüldüğü gibi 5bar basınç ve 65 L/dak üzerinde hidrojen üretimi sağlanmış ve yakıt pili entegre testleri yapılmıştır. Testlerde hidrojen üretim sisteminden elde edilen hidrojenin kullanımı ile yakıt pilinde hedeflenen 5kW çıkış gücü elde edilmiştir (Şekil 3b). Şekil 4'te hidrojen üretim sistemi ve araç içi yerleşimi yapılmıştır.



Şekil 2. Derişik asitlerin hidrojen üretim hızına etkisi

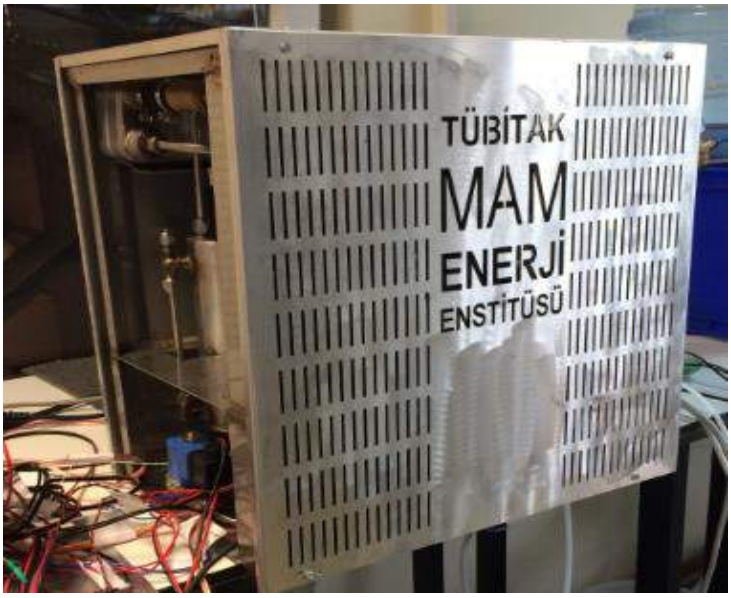


(a)



(b)

Şekil 3. Çalışma kapsamında geliştirilen heterojen katalizör varlığında zamanla hidrojen üretim hızı ve basınç değişimi (a), zamanla yakıt pili çıkış gücünün değişimi (b)



(a)



(b)

Şekil 4. Çalışma kapsamında geliştirilen hidrojen üretim sistemi (a) ve araç içi yerleşimi (b)

SONUÇLAR

Sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için ticari ve/veya geliştirilen çok sayıda homojen ve heterojen katalizör testi yapılmıştır. Geliştirilen ve çalışmada kullanılan katalizörün özelliklerine göre hidrojen üretim sistemi entegrasyonu yapılmıştır. Sistemin başlıca üstünlükleri aşağıda sunulmuştur. Bunlar;

- sistemin oldukça kompakt olması,
  - Hidrojen üretim sistemi:46x33x43cm,
  - reaktör: 3cm çap, 21 cm uzunluk
- geliştirilen katalizörün oldukça kararlı ve performans kaybı olmadan hidrojen üretimine uygun olması,
- düşük maliyetli olması,
- katalizörün tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- kullanım sırasında oluşan hidrojen iç basıncı ile katalizörün yüzeyinden kopmaların minimum seviyede olması,
- sodyum borhidrür çözeltisinin musluk suyu ile hazırlanması ve katalizör yatağının bu su ile yıkanması durumlarında bile performansında farklılık olmaması,
- yakıt beslemenin durdurulması durumunda ne atık tankında ne de reaktörde hidrojen üretiminin olmaması,
- sodyum borhidrür dönüşümünün çok yüksek olması (atığın içinde borhidrür tespit edilememiştir)
- Sistemin otonom ve gömülü bir şekilde proses kontrolünün sağlanması,
- İstendiğinde/gerektiğinde min 65L/dak ve 5-6 bar hidrojen üretiminin mümkün olmasıdır.

TEŞEKKÜR

2014.Y0417 kodlu projeye desteklerinden dolayı BOREN'e teşekkürlerimizi sunarız.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Murugesan, S., Subramanian,V.(R). Effect of acid accelerators on hydrogen generation from solid sodium borohydride using small scale devices. J. Power Sources 187, 216-223, 2009.

Kim, H.J., Shin, K-J., Kim, H.-J, Han, M.K., Kim, H., Shul, Y-G., Jung, K.T. Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride. Int. J.Hydrogen Energy 35, 12239-12245, 2010.

Retnamma, R., Novais, A.Q., Rangel C.M. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. Int. J. Hydrogen Energy 36, 9772-9790, 2011.

Bartkus, T.P., T'ien, J.S., Sung, C-J. A semi global reaction rate model based on experimental data for self-hydrolysis kinetics of aqueous sodium borohydride. Int. J. Hydrogen Energy 38, 4024-4033, 2013.

Bor Doplu CVD Grafen Üretimi ve Yakıt Pili Performansı

M. Suha Yazıcı[1], F. Gül Boyacı San[2]

[1]Enerji Enstitüsü, TUBITAK-MAM, Gebze-Kocaeli (suha.yazici@tubitak.gov.tr)
[2]Enerji Enstitüsü, TUBITAK-MAM, Gebze-Kocaeli (fatmagul.boyaci@tubitak.gov.tr)

ÖZET

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemiyle üretilen grafen yapıların Kobalt (Co)-Azot (N)-Bor (B) katkı maddeleri ile Proton Elektrolit Membran (PEM) yakıt pillerinde elektrokatalizör veya destek malzemesi olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Bor doplamada amonyum boran (H_3N-BH_3) doğrudan kullanılırken sodyum borhidrür ($NaBH_4$) dolaylı olarak kullanılmıştır. Üretilen örnekler elektrokimyasal yöntemler yanında Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Raman ve XRD yöntemleri ile de tanımlanmıştır. Grafen örneklerin elektrokimyasal oksijen indirgeme reaksiyon (ORR) ölçümleri döner disk elektrot (RDE) yönetimiyle, geliştirilen elektrotların yakıt pili testleri 5 cm^2 aktif alanlı tek hücre aparatı ile yakıt pili test sistemi ile yapılmıştır. Bor içerikli indirgeme yaklaşımı yakıt pili testlerinde 3000 mA/cm^2 seviyelerinde diğer yaklaşımların 3 katı ve üzeri akım yoğunluğu vermiştir.

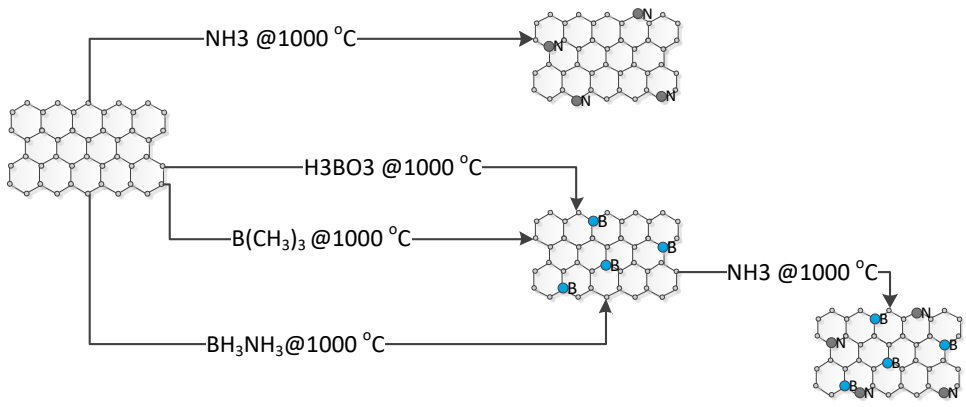
GİRİŞ

Grafen yapıların elektrokimyasal sistemlerde kullanımı üzerine araştırmalar yaygınlaşmaktadır. Bor doplu grafen ve katalizörler üzerine sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Sahoo vd., 2015). Sheng vd. borun etkilerini alkali (KOH) elektrolitte araştırmışlardır (Sheng vd., 2012). Metal içermeyen bu ortamlarda, oksijen kinetiğinin iyileştiğini belirlemişlerdir. B atomlarının yüzey üzerinde elektron verdikleri, bunun oksijen adsorpsiyon ve dolayısıyla indirgemeye yardım ederek aktif oldukları düşünülmektedir (Yang vd., 2011). Grafen üzerine bor-doplama çoğunlukla grafen oksit (GO) üzerinden kimyasal karıştırma ve ısıl işlem üzerinden yapılmaktadır. CVD grafen doplama, devamlı-faz yapının kırılması istenmediğinden daha farklı yaklaşımlar gerektirmektedir.

Bu çalışmada bor ile doğrudan veya dolaylı olarak doplanmış katalizörlerin yakıt pillerine nasıl etki edeceği araştırılmıştır.

YÖNTEMLER

Literatürde bor doplamaya yönelik olarak gaz ile (diboran, boran), sıvı ile (tri-metil borat, tri-etil borat ve tri-propil borat) ve katı ile (B, B_2O_3, BN ve TiB_2) doplama örnekleri vardır (Chu vd., 2011). Gaz ve sıvı bor kaynakları zehirli ve korozif olduğu için dikkatli olunması gerekir. Borik asit, trimetil boran ($B(CH_3)_3$) ve amonyum boran (BH_3NH_3) ile doplama denemeleri yapılmıştır. Grafen büyütme esnasında ve sonrasında boron bileşiklerinin parçalanması sonucu oluşacak bor ile grafen yapısının doplanması hedeflenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Azot ve bor doplama için senaryolar

Amonyum boranın kullanıldığı durumda, yüksek sıcaklıkta termoliz yoluyla aşağıdaki reaksiyon mekanizmalarının gerçekleşeceği öngörülmüştür:

$$nNH_3BH_3\,(s) \rightarrow nNH_3BH_3\,(l)$$
$$nNH_3BH_3\,(l) \rightarrow [NH_2BH_2]_n\,(s) + nH_2\,(g)$$
$$[NH_2BH_2]_n\,(s) \rightarrow [NHBH]_n\,(s) + nH_2\,(g)$$
$$[NHBH]_n\,(s) \rightarrow [NB]_n\,(s) + nH_2\,(g)$$

Grafen büyütmenin 1000 ^oC gerçekleşmesi düşünüldüğünden amonyum boran bu sıcaklığa kadar parçalandığı için iki yaklaşım ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İlk yaklaşımda amonyum boran fırının sıcaklığın 200-300 ^oC olan dış kısmına yerleştirilerek, iç kısımdaki grafeni doplaması, ikinci yaklaşımda ise amonyum boran tozunun üzerine grafen büyütülmüş örnekler yerleştirilerek doplama yapılmıştır. Prosesin sonunda örnek üzerinde N-B doplamanın birlikte gerçekleşmesi beklenmektedir.

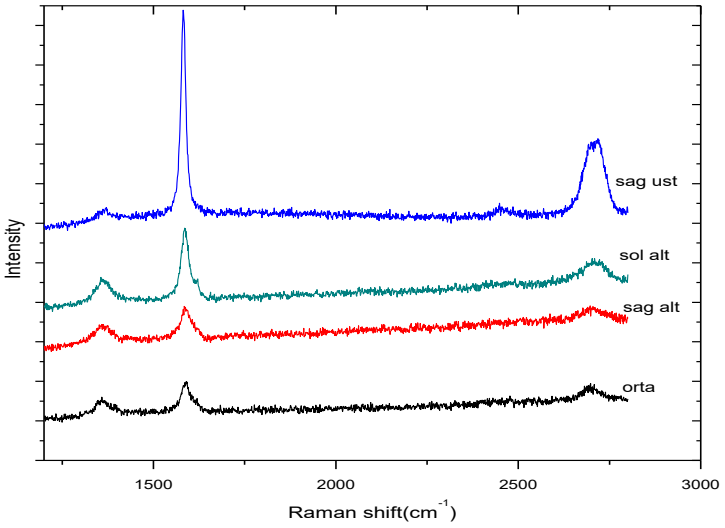
Ayrıca, katalizör tuzlarının grafen üzerinde indirgenmesi yaklaşımının parçası olarak aminler ve sodyum borhidrür kullanılarak performansa etkileri incelenmiştir.

Elektrokimyasal olarak bor doplu örnekler yarı-hücre testlerinde döngülü voltametri ölçümleri alınmış, geliştirilen malzemeler elektrot haline getirilerek yakıt pili performans testleri elde edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Grafen büyütmeyi takiben borik asit tüp fırın içerisine konulduğu zaman 200 ^oC civarında yapısındaki su buharlaşmakta, metaborik asit (HBO_2) denilen beyaz kristal yapı oluşmaktadır. Grafen büyütme sıcaklığına ulaşıldığı noktada asit boron trioksite (B_2O_3) dönüşerek beyaz kristal yapıda ergimiş olarak kalmaktadır. Alternatif olarak, önce borik asite batırılarak emdirilmiş daha sonra 20 dak grafen büyütme denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde borlu ve borsuz örneklerin Raman spektroskopilerinde bir farklılık elde edilemediğinden doplama olmadığı veya doplamanın spektroskopiyi değiştirmediği sonuçlarına ulaşılmıştır.

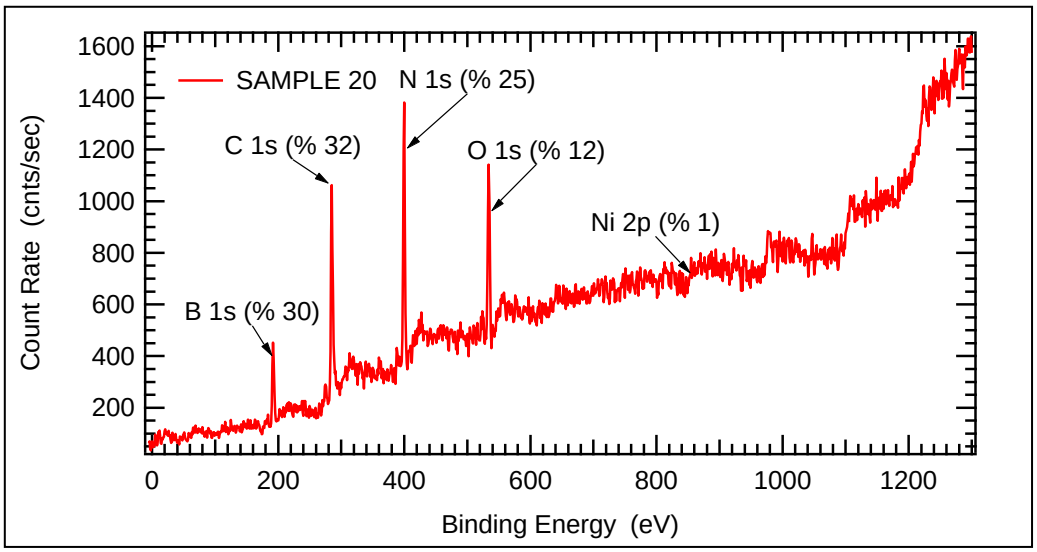
Amonyum boran ile doplu örnekler için elde edilen Raman sonuçları Şekil 2'de verilmiştir.



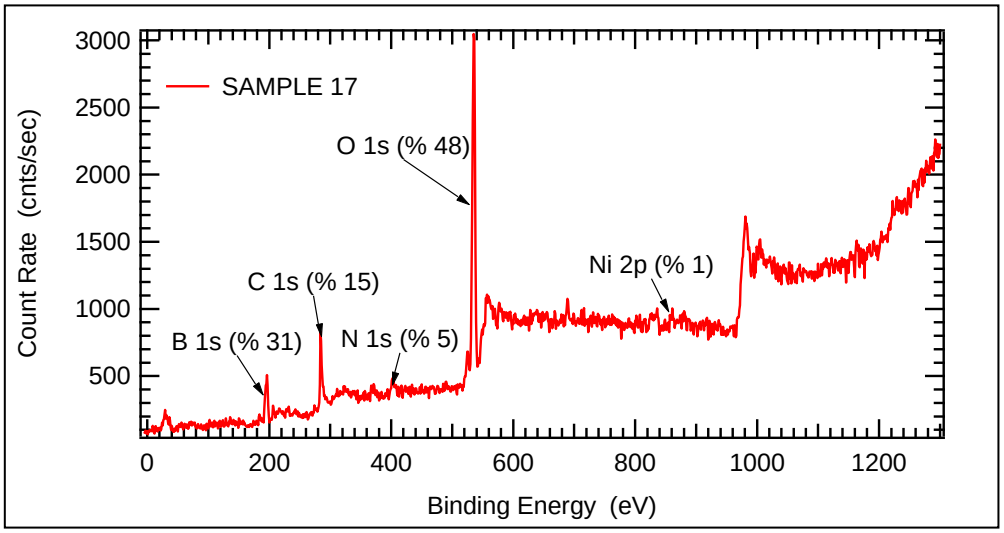
Şekil 2. 1000 ^oC de 10 dak büyütülmüş ve amonyum boran ile 25 dak doplanmış grafen Raman analizi

Raman spektroskopisi tipik grafen özelliklerini taşımakta, farklı yüzey noktalarında farklı oranlarda G ve 2D pikleri oluşmuştur. Bu, sistemde homojen olarak grafen oluşumunun gerçekleşmeyebileceğini göstermektedir. Farklı şartlarda B-doplanmış örneklerin XPS analizleri Şekil 3 ve 4'te verilmiştir. 1000 ^oC'de 10 dak büyütülmüş grafen üzerinde amonyum boran ile 25 dak doplanmış yapıda %30 B, %25 N piki görülmektedir. Azot doplama amonyum

boran yapısındaki N sayesinde gerçekleşmiştir. Benzer grafen yapı önce amonyak ile doplanıp ardından amonyum boran ile doplandığında benzer B yüzdeleri elde edilmekle birlikte N, %1'ler seviyesine gerilemiştir. Doplamanın 1000 ºC yerine 500 ºC'de gerçekleştirilmesinin buna sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



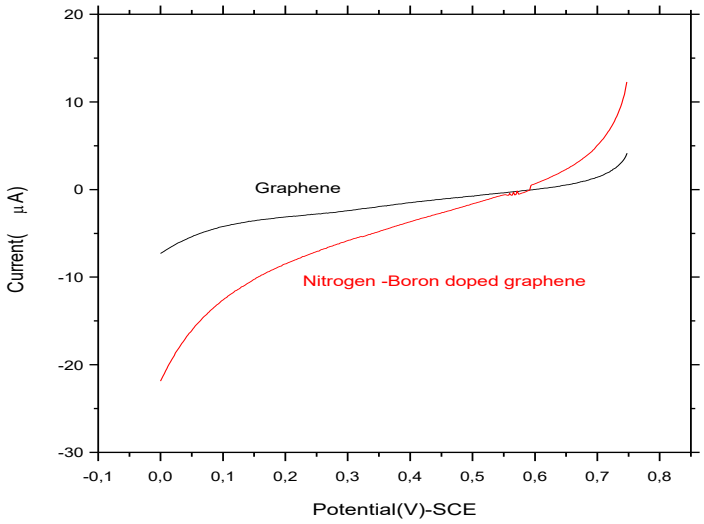
Şekil 3. 1000 ºC de 10 dak büyütülmüş ve amonyum boran ile 25 dak doplanmış grafen XPS analizi



Şekil 4. 1000 ºC de 5 dak büyütülmüş, 500 ºC de 5 dak NH_3 doplanmış ve 400 ºC de 30 dak amonyum boran doplanmış grafen XPS analizi

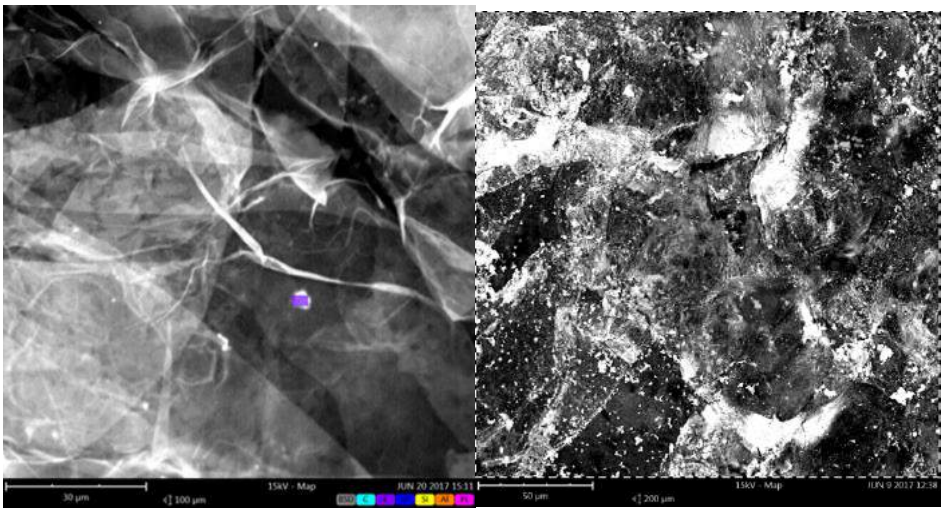
Yapılan çalışmalar ile amonyum boran başarılı bir şekilde yüksek sıcaklıklarda grafen örneklerin B-doplamasında kullanılmış ve değişik analitik yöntemlerle yapıda bor olduğu gösterilmiştir.

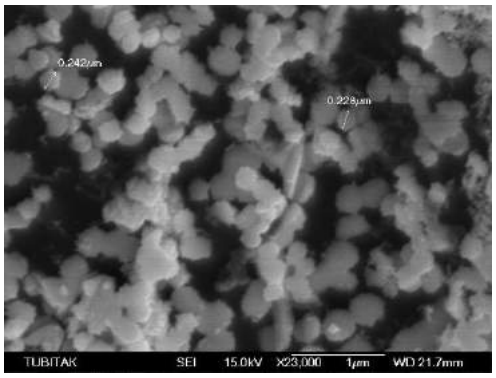
Elektrokimyasal karakterizasyon için RDE ölçümleri yapılmıştır. Azot-bor doplu grafen, elektrot olarak 0.1M $HClO_4$ elektrolit içerisinde test edilmiş ve grafen elektrot ile karşılaştırılmıştır (Şekil 5). Herhangi bir metal katalizör olmadan yapısında bor bulunan grafen daha yüksek akım vermiştir.



Şekil 5. Grafen ve bor doplu grafen örneklerin oksijen indirgenme grafikleri

Borun elektrot yapısına farklı yöntemlerle etkisini araştırmak amaçlı olarak $NaBH_4$ ile indirgenme yöntemi, aminler ile indirgeme yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Grafen büyütmeyi takiben nikel yapıdan tamamen uzaklaştırılmakta, ardından metal tuzu grafen yapısı bozulmadan, $NaBH_4$ ile indirgenerek yükleme yapılmaktadır. Şekil 6'da grafen yüzey üzerine $NaBH_4$ ile indirgenmiş $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ için farklı büyütmelerde yüzey, parçacık boyutları ve elemental analizi gösterilmiştir. Elektrot yapısında %25'ler seviyesinde bor bulunmaktadır.



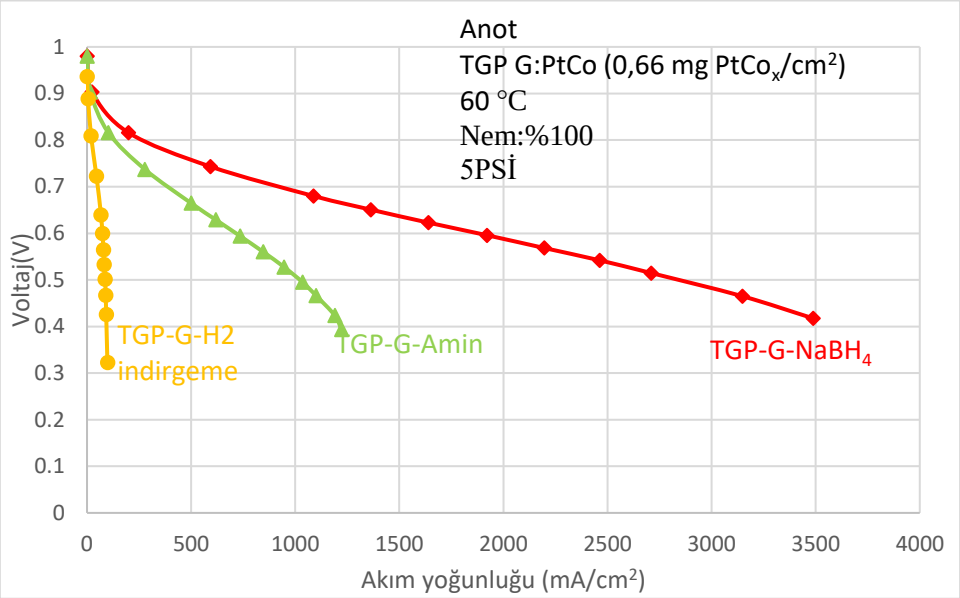


Element Sembol	Element Adı	Atom Konsantrasyon
C	Carbon	55.9
F	Fluorine	3.5
B	Boron	25.5
S	Sulfur	0.3
Pt	Platinum	14.2

Şekil 6. $NaBH_4$ ile Platinsiz (a) ve Pt tuzu indirgenmiş (b) grafen yüzeyler ve EDX analizleri

Şekil 7'de farklı indirgeme metotları ile elde edilen PtCo katalizörün yakıt pili performansı verilmiştir. PtCo katalizör ile oluşturulan alaşım yapısında : grafen üzerinde PtCo parçacıkların

sodyum borhidrür ile indirgem de daha iyi dağılmış ve aktif kullanım alanının artmasından dolayı yüksek performans değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 7. TGP GDL üzerinde grafen/katalizör için farklı indirgeme yaklaşımlarının performansa etkisi

SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar ile amonyum boran başarılı bir şekilde yüksek sıcaklıklarda grafen örneklerin B-doplamasında kullanılmış ve değişik analitik yöntemlerle yapıda bor olduğu gösterilmiştir.

Çalışmada ayrıca farklı destekler üzerinde Pt/C ve PtCo katalizörler $NaBH_4$, etilen diamin, ortamlarında yapılan indirgeme ile üretildikten sonra elektrot hazırlanmada kullanılmıştır. Nafyon membranın kullanıldığı yakıt pili testlerinde en iyi performansın (2700 mA/cm^2 @ 0,5 V) sodyum borhidrür varlığında hazırlanan katalizörler ile elde edildiği görülmüştür.

TEŞEKKÜR

"1003-Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı" kapsamında yürütülen 215M302 kodlu proje TUBITAK tarafından desteklenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Chu X.Q, Zhu W, Zuo D W, 2011. Vacuum, 48, 15.

Sahoo M., Sreena KP, Vinayan BP, Ramaprabhu S, 2015. "Green synthesis of boron doped graphene and its application as high performance anode material in Li ion battery", Materials Research Bulletin 61, 383–390

Sheng ZH, Gao HL, Bao WJ, Wang FB, Xia XH, 2012. "Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells", J. Mater. Chem., 2012, 22, 390

Yang L, Jiang S, Zhao Y, Zhu L, Chen S, Wang X, Wu Q, Ma J, Ma Y, Hu Z. 2011. "Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction", Angew. Chem. In. Ed. 50, 7132.

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN BORİK ASİT KATKILI SPEEK-PVA KOMPOZİT MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ

Tuğçe Nur KARAMETE[a], Alpay Şahin[b], İrfan AR[b]
[a]Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü,
[b]Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
tugce.nur.karamete@gmail.com,
asahin@gazi.edu.tr
irfanar@gazi.edu.tr

ÖZET

Bu çalışma, PDMYH' de kullanılmak üzere termal, kimyasal, mekanik dayanımı yüksek, proton iletkenliği ve iyon değişim kapasitesi yüksek, ticari Nafion' a alternatif olacak membran sentezini ve karakterizasyon çalışmasını içermektedir. Membranın ana malzemesi olarak poli-eter-eter-keton (PEEK) ve poli-vinil-alkol (PVA) kompozit farklı yüzdelerde hazırlanmıştır. Kompozit yapıya %0-20 oranında borik asit eklenmiştir. Yapılan karakterizasyon deneylerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda en anlamlı değerlere sahip olan membran sp80/pv20/ba10-T kodlu membran olarak belirlenmiştir. Bu membranın su tutma kapasitesi, yüzde şişme değeri, empedans sonuçları ve iyon değişim kapasitesi (IEC) sırasıyla %36,73, %12,96, 0,092 $S.cm^{-1}$ (30C°), 0,206 $S.cm^{-1}$ (80 C°), 0,529 $meq.g^{-1}$ (25 C°' de) olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlar, PEMFC uygulamaları açısından söz konusu membranın ticari Nafion membrana alternatif olabileceğini göstermiştir.

ABSTRACT

This study includes synthesis and characterization methods of membranes which are used in PEMFC, with high thermal, chemical and mechanical stability, high proton conductivity, ion exchange capacity and having potential to be an alternative to the commercial Nafion membrane. The poly-ether-ether-ketone (PEEK) and poly-vinyl-alcohol (PVA) were used as the main materials of the membrane with different percentages. Boric acid was added at different ratios (%0-20 by mass) into composite structure. As a result of the evaluation of the characterization results, the membrane with the most suitable values was determined as the sp80 / pv20 / ba10-T coded membrane. The water uptake capacity, swelling ratio, impedance analysis and ion exchange capacity (IEC) of this membrane are given respectively as 36,73%, 12,96%, 0,092 $S.cm^{-1}$ (30C°), 0,206 $S.cm^{-1}$ (80 C°), 0,529 $meq.g^{-1}$ (25 C°). This study shows that the blend membrane is a promising alternative to commercial Nafion membrane for PEMFC applications.

GİRİŞ

Dünya genelinde enerji ihtiyacını karşılamak için çoğunlukla doğal gaz, petrol ve kömür gibi fosil yakıtlar veya türevleri kullanılmaktadır. Bu kaynakların kullanılmasıyla ortaya çıkan karbondioksit, metan, karbon monoksit gibi sera etkisine neden olan gazlar canlı sağlığına ve ekolojiye büyük ölçüde zarar vermektedir. Ayrıca; fosil yakıt rezervlerinin gün geçtikçe azalması araştırmacıları alternatif enerji kaynakları bulmaya yönlendirmiştir. Yakıt hücreleri; hidrojeni enerji kaynağı olarak kullanabilmeleri, fosil yakıt veriminden daha yüksek verime sahip olmaları, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilmeleri, hareketli parçaları olmaması nedeniyle düşük bakım maliyetleri ve düşük emisyon gibi özellikleriyle günümüzde gittikçe artan bir öneme sahiptir. Yakıt hücrelerinin otomobil ve taşınabilir cihazlarda en yaygın kullanılan çeşitlerinden biri proton değişim membranlı yakıt hücreleridir (PDMYH). PDMYH' nde pek çok farklı polimer kullanılabilmektedir. Bu çalışma ticari Nafyona alternatif olarak üretilebilecek kimyasal, termal dayanıklılığı yüksek, uzun ömürlü bir membran sentezini ve karakterizasyon çalışmalarını içermektedir.

YÖNTEMLER

Çalışma, ana yapının belirlenmesi, çaprazlama yapılıp yapılmayacağı, katkı miktarının belirlenmesi olmak üzere 3 basamaktan oluşmaktadır. Yakıt pilleri için membran sentezinin en kritik aşaması ana yapıdaki kimyasalların ve bu kimyasalların oranlarının belirlenmesidir. PEEK düşük maliyeti, kimyasal, mekanik ve termal dayanımın iyi olması ve çevre dostu olması sebebiyle yakıt pili çalışmalarında literatürde çokça yer almaktadır [1-8]. Yapısındaki OH^- grupları sayesinde kolayca modifiye edilebilmesi, iyi film oluşturabilmesi, kimyasal ve mekanik dayanımının iyi olması sebebiyle PVA kompozit membran yapısında kullanılmaya karar verilmiştir [9-13]. Katkı miktarı belirli bir seviyeye kadar artırıldığında membranın özelliklerini geliştirmektedir fakat katkı miktarı artırılmaya devam edildikçe katkının özelliklerinin ana yapının özelliklerinin önüne geçtiği farklı çalışmalarla ortaya konulmuştur [14-15]. SPEEK-PVA kompozit yapısının üzerine farklı oranlarda (%0-20) borik asit katkısı eklenmiştir. Çalışmada öncelikle borik asit katkı miktarı sabit tutulup membranın ana yapısındaki kimyasalların yüzdeleri değiştirilmiştir. Ana yapı belirlendikten sonra termal çaprazlamanın membranlar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha sonrasında ise katkı miktarları değiştirilip en iyi sonuç veren membran karakterizasyon sonuçlarının ortak değerlendirilmesi ile belirlenmiştir.

Membran Sentez Yöntemi

Sülfolama işleminin PDMYH' nde proton iletkenliği artırıp performansı artırdığı literatür çalışmalarında yer almaktadır [16-18]. Sülfonik asit grupları, protonları su molekülleri yardımıyla birbirinden ayırır ve proton iletkenliğini sağlar [19]. Bu sebeple PEEK pelletleri uygun sıcaklıkta H2SO4 ile sülfolanarak polimere SO3- fonksiyonel grubu eklenmiştir. Polimerler buz banyosunda nötr olana kadar deiyonize su ile yıkanmış ve kurutulmuşlardır. Hazırlanan polimerler uygun çözücü yardımı ile çözüldükten sonra kütlece farklı oranlarda PVA ve borik asit eklenmiştir. Döküm alınıp kurumaya bırakılmıştır.

PEEK Polimerinin Sülfolanması

H_2SO_4, 50°C olana kadar ısıtıcıda ısıtılmıştır. PEEK polimerleri 1: 20 (kütle: hacim) oranında H_2SO_4 üzerine eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı yardımı ile 50°C'de 4 saat Multimatic-5N markalı manyetik karıştırıcı yardımı ile çözünmeye bırakılmıştır. Koyu kırmızı renkli viskoz sıvı çözelti buz banyosuna yatırılarak sülfolanma işlemine son verilmiştir. Yapı nötr olana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Nötr beyaz köpük formundaki yapı etüvde 50°C'de kurumaya bırakılmıştır. Sülfonasyon derecesi sülfolanma süresi, kullanılan H_2SO_4 kütle-hacim oranı, H_2SO_4 molaritesi gibi pek çok faktör ile çeşitli yöntemlerle hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada sülfonasyon derecesi denklem 1 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$DS = \frac{M_{PEEK} * (M_{NaOH} * V_{NaOH})}{m_{kuru} - (M_{SO3H} * (M_{NaOH} * V_{NaOH}))} * 100 \quad (1)$$

M_{PEEK}: PEEK' in molekül ağırlığı ($g.mol^{-1}$), M_{NaOH}: NaOH'ın molekül ağırlığı ($g.mol^{-1}$), V_{NaOH}: NaOH' ın hacmi (mL), M_{SO3H}: Sülfürik asidin molekül ağırlığı ($g.mol^{-1}$), m_{kuru}: kuru membranın ağırlığı (g)

Membran Üzerine Katkı Maddesi Ekleme ve Termal Çaprazlama İşlemi

SPEEK polimerleri N-N-dimetilasetamin (DMAc) ve dimetilformamid (DMF) çözücüleri içerisinde 50°C'de çözünmüştür. Üzerlerine kütlece %5-10-20 oranında %5'lik (kütlece) PVA çözeltisi ve kütlece %0-5-10-15-20 oranında borik asit eklenmiştir. Çözeltinin homojen olması için 1 gün boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile karışmaya bırakılmıştır. Çözelti klasik döküm yöntemi ile cam petri ve teflon petri kaplarına dökülmüş ve çözücü uzaklaşıp film membran haline gelene kadar etüvde 50°C'de kurumaya bırakılmıştır. Membranların termal, kimyasal ve mekanik dayanımlarının artması amacıyla termal çaprazlama işlemi uygulanmıştır. Film halindeki kompozit membranlar 120°C'de etüvde yaklaşık 3 saat boyunca bırakılarak termal çaprazlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Su Tutma Kapasitesi ve Şişme

Membranların %100 nemlilikteki yapılarındaki su tutma özelliklerinin takibi için yapılan bir analizdir. Membranlar 2 cm^2 ölçüsünde kesilir. Kuru ağırlıkları ölçülüp not edilir. Daha sonra 24 saat boyunca deiyonize su içinde bırakılır. 24 saat sonunda üzerlerindeki fazla su silinerek tartım tekrarlanır. İki tartım arasındaki fark membranların yüzdece su tutma kapasitesini verir.

$$Su\ Tutma\ (\%) = \frac{Ağırlık_{ıslak} - Ağırlık_{kuru}}{Ağırlık_{kuru}} x100 \quad (2)$$

$Ağırlık_{kuru}$: kuru membran ağırlığı (g), $Ağırlık_{yaş}$: yaş membran ağırlığı (g)

Membranların %100 nemlilikte, yapılarındaki şişme gözlenmiştir. 2cm^2 ölçüsünde kesilerek membran yüzeyinin farklı yerlerinden kalınlık ölçer ile ölçümler alınarak ölçümlerin ortalamaları alınmıştır. Membranlar 24 saat boyunca deiyonize su içinde bırakılmıştır. Süre sonunda üzerlerindeki fazla su silinerek ölçümler tekrarlanır ve ortalamalar arasındaki farktan membranların yüzdece şişmeleri belirlenmiştir.

$$Şişme\ (\%) = \frac{Kalınlık_{ıslak} - Kalınlık_{kuru}}{Kalınlık_{kuru}} x100 \quad (3)$$

$Kalınlık_{kuru}$: kuru membran kalınlığı (µm), $Kalınlık_{yaş}$: yaş membran kalınlığı (µm)

Hidrolik Stabilite Analizi

Sentezlenen membranlar 1 cm^2 ölçüsünde kesilip kuru ağırlıkları ölçülmüştür. 1000 saat boyunca deiyonize su içerisine bırakılan membranların günlük olarak üzerlerindeki fazla su silinip ağırlıkları ölçülmüştür.

İyon Değişim Kapasitesi

Sentezlenen membranlar 30 mL 1 M NaCl çözeltisinde 4 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmiştir. H^+ iyonu içeren NaCl çözeltileri hazırlanan 0,01 M NaOH çözeltisi ile Shott-TA500 plus marka titrasyon cihazı yardımıyla 0,01 mL hassasiyetle fenol ftalein indikatörü kullanılarak nötr olana kadar titre edilmiştir. Harcanan NaOH miktarı kaydedilmiştir ve aşağıdaki eşitlik ile membranların iyon değişim kapasiteleri ölçülmüştür.

$$IEC = \frac{(M_{NaOH} * V_{NaOH})}{m_{membran}} \quad (4)$$

IEC: İyon Değişim Kapasitesi (meq.g^{-1}), $m_{membran}$: membran ağırlığı (g)

İyon değişim kapasitesine ek olarak hidrotasyon ve etkin proton derişim değerleri sırasıyla eşitlik 5 ve eşitlik 6'ya göre hesaplanmıştır. Hidrotasyon derecesi her bir sülfonik asit grubu tarafından absorplanan su molekülünü vermektedir.

$$\lambda = \frac{10\ x\ WU}{IEC x M_{H2O}} \quad (5)$$

$$C^+ = \frac{IEC x d_m}{(1+0{,}01 x WU x d_m)} \quad (6)$$

λ:hidratasyon derecesi, WU: su tutma kapasitesi (%), d_m: kuru membran öz kütlesi, M_{H2O}: Suyun moleküler ağırlığı, IEC: iyon değişim kapasitesi (meq.g^{-1})

Empedans Analizi

Empedans analizi için membranlar 1x4 cm şeritler halinde kesilip 0,1M H_2SO_3 çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca proton değişimi için bekletilmiştir. 0,1 M H_2SO_3 çözeltisi içerisinde 4 proplu teknik yardımıyla empedans analizi Solarton 1287 ve Solarton 1260 cihazlarında gerçekleştirilmiştir. 4 proplu teknik aşağıda açıklanmıştır.

4 proplu teknik

1x4 cm şeritler halinde kesilip 0,1M H_2SO_3 çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca bekletilen membranların Solarton 1287 ve Solarton 1260 cihazları yardımı ile 0-80^oC aralığında ölçümleri

yapılmıştır. 1x4 cm şeritler halinde kesilen membranlar deney düzeneği içerisine yerleştirilip proplar ilgili yerlere bağlanmıştır ve membranın yüzeyi ve kalınlığı arasında ölçümler alınmıştır. Her 10°C'de bir doğruluğu sağlamak amacı ile üçer ölçüm alınmıştır ve her derece için üç ölçümün ortalamaları alınmıştır. Membranların proton iletkenlikleri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{kalınlık_{membran}}{R.A} x100 \quad (7)$$

σ: proton iletkenlik ($S.cm^{-1}$), $kalınlık_{membran:}$ membran kalınlığı (cm), R: Direnç (ohm), A: Membran alanı cm^2

FT-IR Analizi

Membranlar $2cm^2$ ölçüsünde kesilip Jasco FT/IR-480+ markalı cihazda FT-IR ölçümleri yapılmıştır. 4000-400 cm^{-1} dalga boyunda 16 cm^{-1} - 4 cm^{-1} tarama hızında absorbansa karşı dalga boyu grafiği elde edilmiştir. Analiz sonucu oluşan grafikte pikler literatürdeki aynı banttaki pikler ile karşılaştırılmıştır ve membran yapısı incelenmiştir.

SEM Analizi

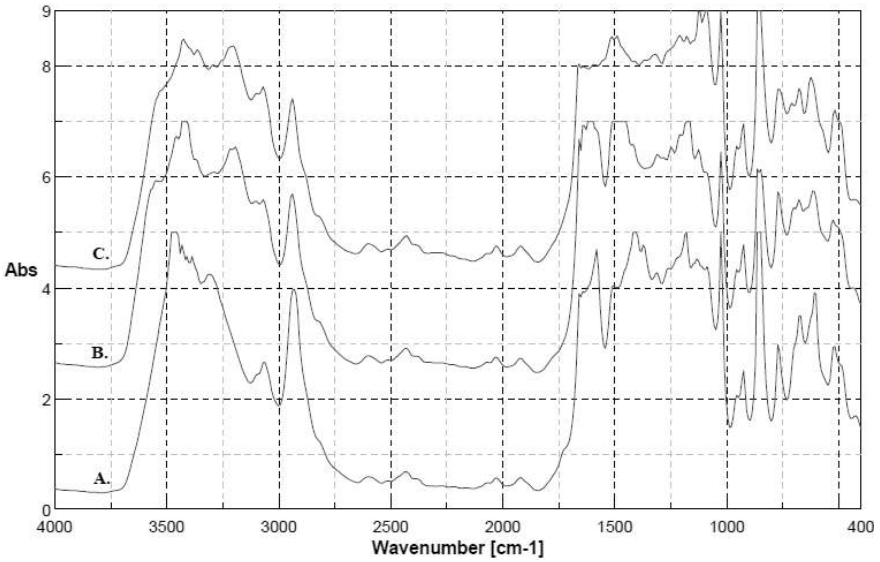
Membranların yüzey morfolojilerinin anlaşılabilmeleri taramalı elektron analizi (SEM) yapılmıştır. Analiz için hazırlanan numuneler ODTÜ merkez laboratuvarında analize gönderilmiştir. SEM analizinde membranların yüzeyleri altın ile kaplanmıştır. SEM analizlerinde 1000 kat büyütme ile membranların yüzey ve kesitleri görüntülenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Analiz sonuçlarının daha net anlaşılabilmesi için örnek olarak "sp80/pv20/ba20-T" kodlu membran açıklanmıştır. "sp80/pv20/ba20-T" kodlu membran %80 SPEEK, %20 PVA, %20 borik asit içermektedir ve termal çaprazlama işlemi uygulanmıştır. Kodların sonunda "T" harfi yer almayan membranlara termal çaprazlama işlemi yapılmamıştır.

Sentezlenen Membranların Yapısal Analizleri

Membranların yapılarındaki fonksiyonların belirlenmesi için FT-IR analizi yapılmıştır. Jasco FT/IR-480+ markalı cihazda 4000-400 cm^{-1} dalga boyunda 16 cm^{-1} - 4 cm^{-1} tarama hızında absorbansa karşı dalga boyu grafiği çizilmiştir. Sentezlenen membranların FT-IR analizleri Şekil 1' de gösterilmiştir.



Şekil 1. Sentezlenen membranların FT-IR analizleri,
A: sp80/pv20/ba10, **B:** sp90/pv10/ba10, **C:** sp95/pv5/ba10

Membranın yapısındaki 2900cm^{-1} dalga boyu civarındaki pikler C-H bağına aittir [20]. 3400 cm^{-1}'de gözlenen pikler PVA içerisindeki O-H bağlarıdır. PVA yapısındaki $CH-CH_2$, (OH)-C-

(OH), C-O-C, (C-O)-C-OH, sırasıyla 1500, 1400, 1350-1300, 1000-1200 cm^{-1} dalga boyları ve aralıklarında gözlemlenmiştir. Sülfonasyon 1200 cm^{-1} ile 900 cm^{-1} aralığında gözükmektedir. Simetrik O=S=O bağı 1200 cm^{-1} dalga boyu civarında gözlenirken asimetrik O=S=O bağı 900 cm^{-1} dalga boyu çevresinde gözlenmiştir. C=O bağları 1700-1600cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. C-O bağlarına ait dalgalanmalar 1600cm^{-1}'de yer almaktadır [21-22]

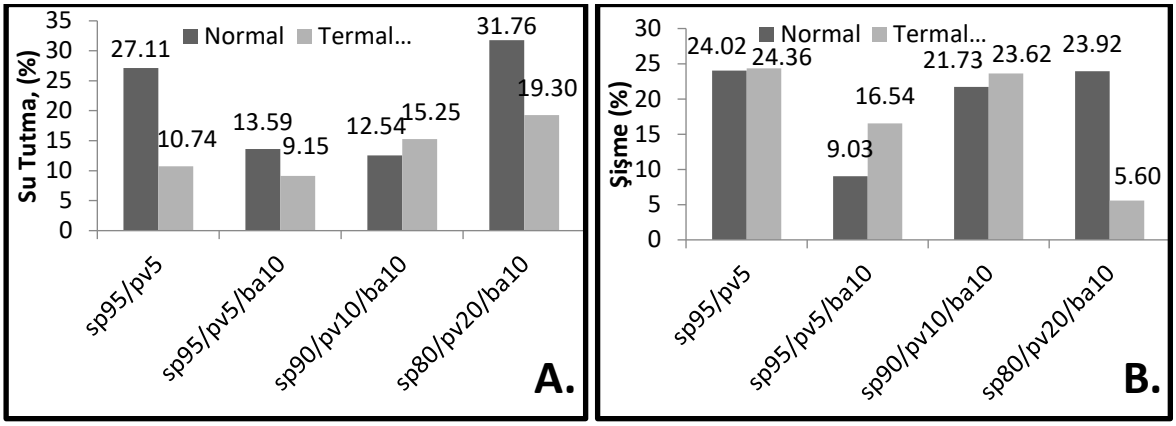
Su Tutma Kapasitesi, Şişme Özelliği ve İyon Değişim Kapasiteleri

Anyon ve katyon arasındaki iyon iletimi membran içerisindeki su molekülleri aracılığı ile meydana gelmektedir [19]. Bu sebeple yüksek su tutma kapasitesi iyon iletimi için önemli bir özelliktir. Membranların yüksek yüzdelerde su tutması önemli olduğu gibi aynı zamanda yüzde şişme miktarları da sızdırmazlık açısından önemlidir. Her iki özelliğin ne çok fazla ne çok az olması istenir. Membran içerisine az miktarda su alırsa proton iletimi yavaşlar ve direnç artar fakat gereğinden fazla miktarda su alırsa da osmotik direnç gösterip proton iletkenliğini düşürebilir [23]. Borik asit katkısının eklenmesi su tutma kapasitesini artırırken, borik asit miktarındaki artış su tutma kapasitesini düşürmüştür. Buna karşılık bu durumda şişmede artış gözlenmiştir. Membran matrisinde SPEEK' in yüzdesi düşürülüp PVA' nın yüzdesi artırıldığında su tutma ve şişme özelliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Membranların yüzde su tutma, şişme, iyon değişim kapasitesi ve proton derişim değerleri Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Membranların su tutma kapasiteleri, yüzde şişmeleri ve iyon değişim kapasiteleri, proton derişimi ve hidrotasyon derecesi

Polimer	Su Tutma (%)	Şişme (%)	IEC (meq.g^{-1})	Proton derişimi (C_{H+})	Hidrotasyon derecesi (λ)
sp95/pv5	27,11	24,02	0,127	0,104	118,56
sp95/pv5-T	10,74	24,36	0,195	0,144	30,59
sp95/pv5/ba10	13,59	9,03	0,488	0,393	15,47
sp95/pv5/ba10-T	9,15	16,54	0,412	0,333	12,34
sp90/pv10/ba10	12,54	21,73	-	-	-
sp90/pv10/ba10-T	15,25	23,62	-	-	-
sp80/pv20/ba10	31,76	23,92	0,338	0,354	52,24
sp80/pv20/ba5-T	32,89	13,85	0,296	0,234	61,71
sp80/pv20/ba10-T	36,73	12,96	0,529	0,647	20,26
sp80/pv20/ba15-T	11,52	19,07	0,378	0,308	16,90
sp80/pv20/ba20-T	17,14	1,41	0,657	0,539	14,82
sp80/pv20-T	7,71	7,67	0,170	0,178	25,12
Nafyon	38,00	7	0,89		

Termal çaprazlama işlemi yapıldığında matris içindeki moleküler boşluk azaldığı için su tutma yüzdesinin düşmesi beklenmektedir. Termal çaprazlama işlemi yapıldığında su tutma kapasitelerinin termal çaprazlanmamış olanlara göre düştüğü, yüzde şişmeleri termal çaprazlamayla birlikte arttığı fakat bu artışın kayda değer bir miktar olmadığı gözlemlenmiştir. Termal çaprazlamanın membranlardaki şişme ve su tutma yüzdeleri üzerine etkisi Şekil 2'de belirtilmiştir.



Şekil 2. Termal çaprazlamanın **A. S**u tutma kapasitesi, **B.** Şişme yüzdesi üzerine etkisi

Borik asit katkı miktarı artması ile moleküler boşluk azaldığı için membranlarda su tutma ve şişme yüzdesi düştüğü gözlenmiştir. PVA' nın hidrofilik özelliği sebebiyle ana matristeki PVA yüzdesi arttıkça membranların su tutma yüzdelerinde artış meydana gelmiştir [21, 24-26].

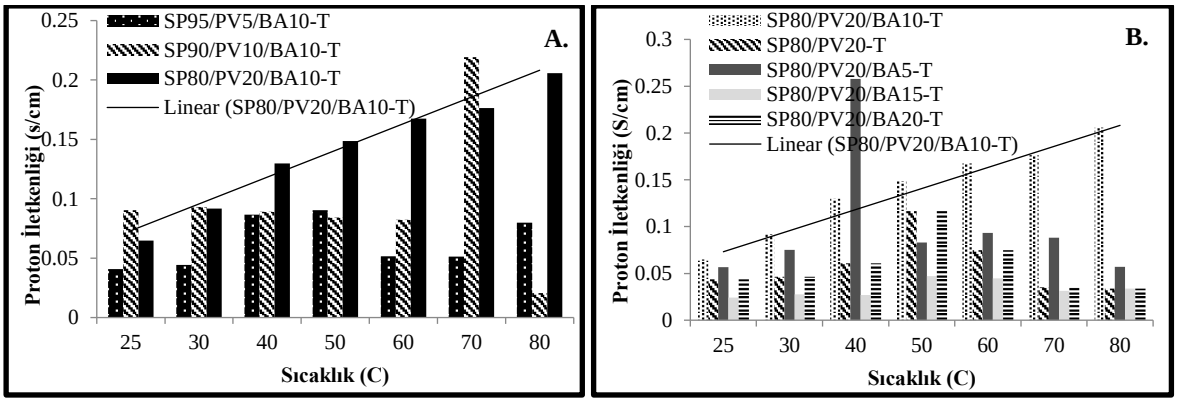
Membranlarda iyon değişim kapasitesi proton iletkenliğinin ölçüsüdür. Tablo 1'den görüleceği gibi ana membran matrisinde borik ait katkısız membranların IEC değerleri, borik asit katkılı membranara göre oldukça düşüktür. Borik asidin varlığı iyon değişim kapasitesini yükseltmiştir. SPEEK yüzdesi artırılıp, PVA yüzdesi azaldığında iyon değişim kapasiteleri artmaktadır. Ana matrisdeki kimyasalların yüzdeleri sabit tutulup borik asit katkısı artması ile iyon değişim kapasitesinde artış olduğu gözlenmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucu sülfonasyon derecesinin %65-70 aralığında olduğu belirlenmiştir.

λ değerleri IEC' e bağlı sülfonasyon derecesini vermektedir. Bu oran membran içerisindeki katkı maddesinin artmasıyla azalmaktadır. C^+ değerleri, IEC ve membranların yoğunluğuna bağlı olarak artan katkı maddesi miktarı ile artar. Bu değer, etkili proton taşınması hakkında ipucu verir ve proton iletkenlik ölçümlerinin sonuçları ile paralellik göstermektedir.

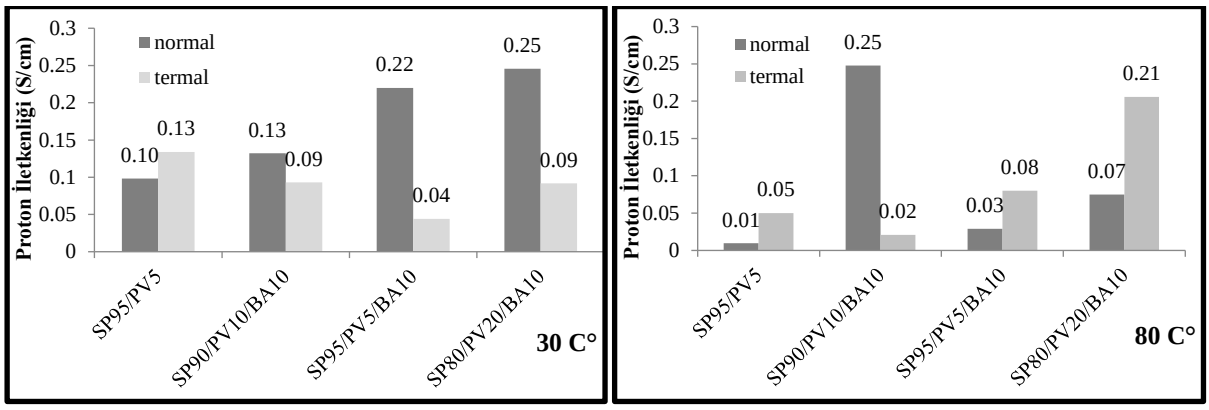
Proton İletkenliği

Membran ana matrisinde SPEEK' in yüzdesi düşürülüp PVA' nın yüzdesi artırıldığında membran iyon iletkenliği açısından daha kararlı bir hale gelmiştir. Sıcaklık artırıldıkça iyon iletkenliği artmıştır.(Şekil 3. A.) Borik asit katkı miktarının artması ile proton iletkenliği sıcaklık artırıldıkça azalmıştır. (Şekil 3. B.)



Şekil 3. Membranların farklı durumlara göre proton iletkenliklerindeki değişim. **A:**SPEEK/PVA yüzdelerindeki değişim, **B:** Borik asit katkı miktarına göre değişim

Proton iletkenliğinde termal çaprazlamanın etkisi ise farklı sıcaklıklarda değişiklik göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda (30C°) proton iletkenliği termal çaprazlama ile düşerken yüksek sıcaklıklarda (80°) termal çaprazlama ile proton iletkenlik artmıştır (Şekil 4).



Şekil4. Termal çaprazlamanın 30 C° ve 80C°' deki proton iletkenliğe olan etkisi

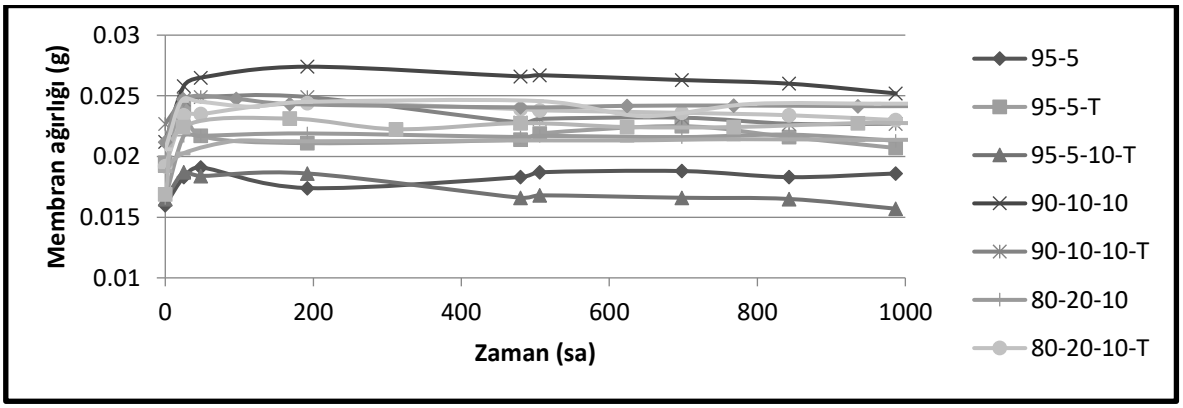
Membranların empedans analizleri yapılarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Empedans analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Membranların sıcaklığa bağlı proton iletkenlik değerleri

Polimer	**Proton İletkenliği (S.cm^{-1})**						
	25C°	**30 C°**	**40 C°**	**50 C°**	**60 C°**	**70 C°**	**80 C°**
sp95/pv5	0,087	0,098	0,131	0,118	0,082	0,026	0,010
sp95/pv5-T	0,130	0,134	0,071	0,061	0,050	0,042	0,050
sp95/pv5/ba10	-	0,220	0,301	0,183	0,084	0,071	0,029
sp95/pv5/ba10-T	0,041	0,044	0,087	0,090	0,052	0,051	0,080
sp90/pv10/ba10	0,076	0,132	0,106	0,080	0,119	0,178	0,248
sp90/pv10/ba10-T	0,090	0,093	0,089	0,084	0,082	0,219	0,021
sp80/pv20/ba10	-	0,246	0,180	0,265	0,109	0,104	0,075
sp80/pv20/ba10-T	0,065	0,092	0,130	0,297	0,167	0,176	0,206
sp80/pv20/ba5-T	0,057	0,075	0,258	0,083	0,093	0,088	0,057
sp80/pv20/ba15-T	0,024	0,027	0,027	0,047	0,045	0,031	0,034
sp80/pv20/ba20-T	0,023	0,031	0,030	0,025	0,025	0,039	0,037
sp80/pv20-T	0,044	0,047	0,061	0,116	0,075	0,035	0,034

Hidrolik Dayanım

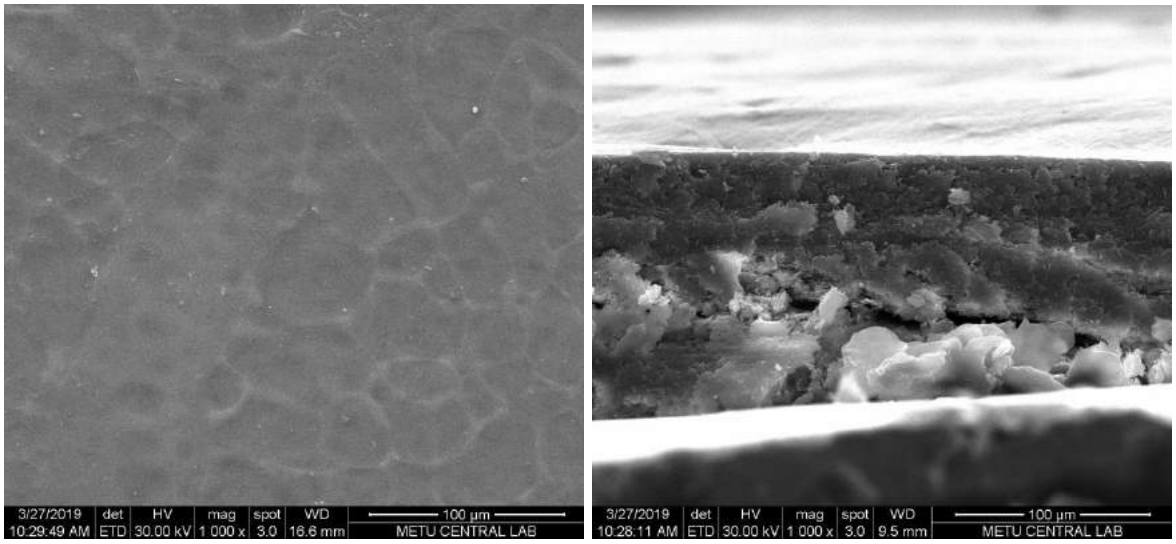
Membranlar yakıt pili içerisinde %100 rölatif nemlilikte çalışacakları için suya dayanım süreleri uzun süreli kullanılabilirlik açısından büyük öneme sahiptir. 1000 saat süren hidrolik dayanım testine göre membranlar ilk 50 saat içerisinde yapılarında su tutup ağırlıklarını artırırken, doyma noktasına geldikten sonra ağırlıkları neredeyse kararlı hale gelmiştir.



Şekil 5. Membran ağırlıklarının zamanla değişimi

SEM Analizi

Membranların yüzey morfolojileri Şekil 6'da verilmiştir. 1000 kat büyüme ile membranların yüzey ve kesitleri incelenmiştir. Analiz sonuçları SPEEK/PVA kompozit membranının homojen şekilde sentezlenebildiğini göstermiştir. Borik asit katkısı membran içinde eşit şekilde dağıldığı görülmektedir.



Şekil 6. sp80pv20ba10-T kodlu membranın yüzey ve kesit SEM görüntüleri

SONUÇLAR

Yapılan çalışmada PDMYH' de kullanılmak üzere ticari Nafyona alternatif membran sentezlenmiştir. Membranın ana yapısı PEEK-PVA, eklenecek katkı maddesi borik asit olarak belirlenmiştir. Sülfolama işleminin proton iletkenliğini artırması sebebiyle PEEK pelletleri 50°'de sülfolanmıştır. Termal çaprazlamanın membran özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Karakterizasyon çalışması olarak su tutma kapasitesi, şişme özelliği, empedans analizi, IEC, FT-IR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sırasında membranlar termal çaprazlama işlemi sonrası kırılganlaştıkları gözlenmiştir. Ayıca membranlarda borik asit katkı miktarının artması ile döküm sırasında kullanılan cam petri kaplarına membranların tutunumları artmıştır. Döküm kaplarının teflon petri kapları ile değiştirilmesinin ardından membranları kaplardan ayırma güçlüğü ortadan kalkmıştır.

Yapı içerisindeki PVA oranının artmasıyla birlikte su tutma kapasitesi ve proton iletkenliği artmaktadır. PVA'nın hidrofilik özellik göstermesi ve yapısına OH^- gruplarının bağlanabilmesi sebebiyle bu sonuçlar birbirleri ile paralellik göstermektedir. Membran üzerine borik asit katkısı %5-10 aralığında tutulduğunda su tutma ve şişme özelliğini artırırken bu aralıktan sonra su tutmayı azalttığı gözlenmiştir. Bu durum borik asidin membran üzerindeki etkisinin baskınlaşması ve ana malzemelerin özelliklerinin üstüne çıkması ile açıklanabilir. Hidrotasyon ve etkin proton derişimi iyon değişim kapasitesi ile doğrudan ilgilidir. λ değerlerinin borik asit eklenmesiyle azalması borik asidin sülfonik asit gruplarındaki serbest dallanmalara yerleştiğini göstermektedir. Dolayısıyla katkı miktarının artmasıyla hidrotasyon değerleri azalmaktadır. İyon değişimi protonlar sayesinde gerçekleştiği için etkin proton derişimi ve IEC birbirlerine paralellik göstermektedir. Katkı miktarının artması ile yapıya eklenen proton miktarı da artmaktadır. Etkin proton derişimi ve IEC artmaktadır. Sentezlenen membranlar 1000 saatlik hidrolik stabilite testine tabi tutulmuştur. İlk 50 saat içerisinde membran ağırlıkları hızlı bir şekilde artmıştır. Sonrasında bir miktar ağırlık kaybına uğrayan membranlar 1000 saat boyunca yapılarını dağılmadan koruyabilmişlerdir.

Yapılan karakterizasyon sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi sonucunda en anlamlı değerlere sahip olan membran sp80/pv20/ba10-T kodlu membran olarak belirlenmiştir. Bu membranın

su tutma kapasitesi, yüzde şişme değeri, empedans sonuçları ve IEC sırasıyla %36,73, %12,96, 0,092 $S.cm^{-1}$ (30C°), 0,206 $S.cm^{-1}$ (80 C°), 0,529 $meq.g^{-1}$ (25 C°' de) olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlar borik asit katkılı SPEEK/PVA membranının ticari Nafyona alternatif olabileceğini göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Çalışmaların sırasında bilgi ve desteklerini esirgemeyen, her zaman yol gösterici olan başta Sayın Prof. Dr. İrfan Ar'a ve Sayın Doc. Dr. Alpay Şahin'e, sonrasında maddi manevi her zaman yanımda olan aileme, nişanlıma ve tüm 102 lab. arkadaşlarıma saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Acknowledgement
This study is supported by Gazi University Scientific Research Project Department within the context of BAP 06/2018-02 project

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. D. Sinirlioğlu, S.U. Çelik, A.E. Müftüoğlu, A. Bozkurt, Novel membranes based on poly(5-(methacrylamido)tetrazole) and sulfonated polysulfone for proton exchange membrane fuel cells, J. Appl. Polym. Sci., 131, 1-10, 2014
2. C. Dong, Z. Hao, Q. Wang, B. Zhu, C. Cong, X. Meng, Q. Zhou, Facile synthesis of metal oxide nanofibers and construction of continuous proton-conducting pathways in SPEEK composite membranes, Int. J. Hydrogen Energy 42, 25388-25400, 2017
3. F. Gashoul, M.J. Parnian, S. Rowshanzamir, A new study on improving the physicochemical and electrochemical properties of SPEEK nanocomposite membranes for medium temperature proton exchange membrane fuel cells using different loading of zirconium oxide nanoparticles, Int. J. Hydrogen Energy 42, 590-602, 2017
4. P. Salarizadeh, M. Javanbakht, S. Pourmahdian, H. Beydaghi, Influence of amine-functionalized iron titanate as filler for improving conductivity and electrochemical properties of SPEEK nanocomposite membranes, Chem. Eng. J., 299, 320-331, 2016
5. C. Li, Z. Yang, X. Liu, Y. Zhang, J. Dong, Q. Zhang, H. Cheng, Enhanced performance of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes by blending fully aromatic polyamide for practical application in direct methanol fuel cells (DMFCs), Int. J. Hydrogen Energy 42, 28567-28577, 2017
6. S. Moll_a, V. Compa~n, Nanocomposite SPEEK-based membranes for direct methanol fuel cells at intermediate temperatures, J. Membr. Sci., 492, 123-136, 2015
7. X. Liu, Y. Zhang, Y. Chen, C. Li, J. Dong, Q. Zhang, J. Wang, Z. Yang, H. Cheng, A superhydrophobic bromomethylated poly(phenylene oxide) as a multifunctional polymer filler in SPEEK membrane towards neat methanol operation of direct methanol fuel cells, J. Membr. Sci. 544, 58-67, 2017
8. X. Liu, Z. Yang, Y. Zhang, C. Li, J. Dong, Y. Liu, H. Cheng, Electrospun multifunctional sulfonated carbon nanofibers for design and fabrication of SPEEK composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application, Int. J. Hydrogen Energy 42, 10275-10284, 2017
9. D. Ebenezer, A.P. Deshpande, P. Haridoss, Cross-linked poly (vinyl alcohol)/sulfosuccinic acid polymer as an electrolyte/electrode material for H2eO2proton exchange membrane fuel cells, J. Power Sources 304, 282-292, 2016
10. A.M. Attaran, M. Javanbakht, K. Hoosyari, M. Enhessari, New proton conducting nanocomposite membranes based on poly vinyl alcohol/poly vinyl pyrrolidone/BaZrO3 for proton exchange embrane fuel cells, Solid State Ionics 269, 98-105, 2015
11. D. Ebenezer, P. Haridoss, Effect of crosslinked poly(vinyl alcohol)/sulfosuccinic acid ionomer loading on PEMFC electrode performance, Int. J. Hydrogen Energy 42, 4302-4310, 2017

12. M. Erkartal, A. Aslam, U. Erkilic, S. Dadi, O. Yazaydin, H. Usta, U. Sen, Anhydrous proton conducting poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (PAMPS)/1,2,4-triazole composite membrane, Int. J. Hydrogen Energy 41, 11321-11330, 2016
13. S. Molla, V. Compan, E. Gimenez, A. Blazquez, I. Urdanpilleta, Novel ultrathin composite membranes of Nafion/PVA for PEMFCs, Int. J. Hydrogen Energy 36, 9886-9895, 2011
14. Y. Li, M. Zhang, X. Wang, Z. Li, L. Zhao, Anhydrous conducting composite membranes composed of SPEEK/silica/ionic liquids for high-temperature proton exchange, Electrochim. Acta 222, 1308-1315, 2016
15. A. Şahin, İ. Ar, Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly(vinyl alcohol) based composite membranes, J. Power Sources 288, 426-433, 2015
16. A. Lulianelli, A. Basile, Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review, Int. J. Hydrogen Energy, 37, 15241-15255, 2012
17. C. Seyb, J. Kerres, Novel partially fluorinated sulfonated poly(arylenethioether)s and poly(aryleneether)s prepared from octafluorotoluene and pentafluoropyridine, and their blends with PBI-CelazolEur. Polym. J., 49, 518-531, 2013
18. W. Qian, Y. Shang, M. Fang, S. Wang, X. Xie, J. Wang, W. Wang, J. Du, Y. Wang, Z. Mao, Sulfonated polybenzimidazole/zirconium phosphate composite membranes for high temperature applications, Int. J. Hydrogen Energy 37, 12919-12924, 2012
19. E. Şengül, H. Erdener, R.G. Akay, H. Yücel, N. Baç, I. Eroğlu, Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance, Int. J. Hydrogen Energy 34, 4645-4652, 2009
20. A.M. Attaran, M. Javanbakht, K. Hoosyari, M. Enhessari, New proton conducting nanocomposite membranes based on poly vinyl alcohol/poly vinyl pyrrolidone/BaZrO3 for proton exchange membrane fuel cells, Solid State Ionics 269, 98-105, 2015
21. D. Ebenezer, P. Haridoss, Effect of crosslinked poly(vinyl alcohol)/sulfosuccinic acid ionomer loading on PEMFC electrode performance, Int. J. Hydrogen Energy 42, 4302-4310, 2017
22. M. Erkartal, A. Aslam, U. Erkılıç, S. Dadi, O. Yazaydın, H. Usta, U. Sen, Anhydrous proton conducting poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(2-acrylamido-2- methylpropane sulfonic acid) (PAMPS)/1,2,4-triazole composite membrane, Int. J. Hydrogen Energy 41, 11321-11330, 2016
23. A. Şahin, Yakıt Hücrelerinde Kullanmak Üzere Nanokompozit Membran Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mart 2013
24. D. Ebenezer, A.P. Deshpande, P. Haridoss, Cross-linked poly (vinyl alcohol)/sulfosuccinic acid polymer as an electrolyte/electrode material for H2-O2proton exchange membrane fuel cells, J. Power Sources 304, 282-292, 2016
25. A.M. Attaran, M. Javanbakht, K. Hoosyari, M. Enhessari, New proton conducting nanocomposite membranes based on poly vinyl alcohol/poly vinyl pyrrolidone/BaZrO3 for proton exchange embrane fuel cells, Solid State Ionics 269, 98-105, 2015
26. S. Molla, V. Compan, E. Gimenez, A. Blazquez, I. Urdanpilleta, Novel ultrathin composite membranes of Nafion/PVA for PEMFCs, Int. J. Hydrogen Energy 36, 9886-9895, 2011

Boron-Containing Metal-Organic Frameworks for Hydrogen Storage Applications

Demet ÖZER[1], Dursun Ali KÖSE[2], Nurşen Altuntaş ÖZTAŞ[1]

1. Hacettepe University, Department of Chemistry (e-mail: demetbaykan@hacettepe.edu.tr; nursen@hacettepe.edu.tr)

2. Hitit University, Department of Chemistry (e-mail: dalikose@hitit.edu.tr)

ABSTRACT

Boric acid-mediated metal-organic frameworks were successfully synthesized by one-pot self-assembly reaction. The obtained products were structurally characterized and all of them were thermally stable. Surface properties of inorganic polymer complexes were investigated by BET analyses and hydrogen storage properties of the compound were also calculated.

INTRODUCTION

Metal-organic frameworks have gained great attention because of their surface, optic, magnetic, electronic and catalytic properties (Shen, 2015). They have used in important applications as gas storage material, purification agent, heterogeneous catalyst, optic material, drug delivery agent, a chemical sensor and lithium-ion battery material (Rowsell, 2004). The boron-containing metal-organic frameworks were first synthesized by El-Kaderi et.al. using boronic acid in 2007. After that, new boron-containing metal-organic frameworks were prepared using triaryl boron, carborane, and boric acid as a boron source. Triaryl boron functionalized metal-organic frameworks have significantly contributed to the development of organic light emitting diodes, sensors and fluorescence materials (Blight, 2012). Boron-containing frameworks have also used as catalyst and gas storage material. One of the important applications is hydrogen storage (Suh, 2012). Due to the increasing energy demand of the world and the depletion of fossil fuels, alternative energy sources and storage materials are being sought. Hydrogen is one of the attracting fuels because of natural abundance, non-toxicity, easily obtainable by water oxidation and high energy density. Boron-containing metal-organic frameworks are an alternative for the hydrogen-storage application.

In this study, we review our studies about boron-containing metal-organic frameworks and their hydrogen storage applications. Sodium and potassium were used as a metal source, boric acid was used as a boron source and they combined with different carboxylic acid ligands. The boric acid-mediated metal-organic frameworks were characterized by FT-IR, ^{13}C-MAS NMR, ^{11}B-NMR, powder, and single crystal X-ray techniques. Thermal behaviors were investigated by TGA. Surface properties and hydrogen storage capacity of frameworks were comparatively examined.

METHODS

Materials

All the reagents were analytical grade and were used as commercially obtained without further purification. Sodium bicarbonate ($NaHCO_3$) (Merck, 99.5 %), potassium bicarbonate ($KHCO_3$) (Aldrich, 99 %), trimesic acid ($C_9H_6O_6$) (Aldrich, 95 %), terephthalic acid ($C_8H_6O_4$) (Aldrich, % 98), boric acid (H_3BO_3) (Sigma, % 99.5) and ethanol (C_2H_5OH) (Sigma, % 99.8) were used to prepared metal-organic framework.

Synthesis

An appropriate amount of $NaHCO_3$ ($KHCO_3$) and ligand (terephthalic acid and trimesic acid) were dissolved in deionized water at 90 °C. Boric acid was added to the solution and completely dissolved. The resulting solution was stirred and 20 mL ethanol was added. The crystals were obtained (Ozer, 2017).

RESULTS AND DISCUSSION

The obtained product was structurally characterized by FT-IR and XRD analyses. When the FT-IR analysis is examined, the loss of the -COOH band indicates that the ligands perform ionization through the carboxylate groups. The B-O stretching bands determined in the infrared spectra of each structure and indicate that the boric acids are added to the structure. The differences between the COO^- symmetric and COO^- asymmetric stretching vibrations clarify the cases where the coordination types of the organic ligands are single-gear and double-gear. The d values obtained from the powder X-ray diffraction patterns of the coordination compounds support the fact that each structure is a new structure and different from the starting materials.

The sodium and potassium boron mediated metal-organic frameworks were thermally characterized by TG analyses. When the thermal decomposition curves of the new structures are examined, it is observed that the degradations begin with dehydration caused by the removal of hydrate waters which are attached to the structure by hydrogen bonds and then by the removal of the crystal waters which are involved in the coordination. The subsequent steps after dehydration are caused by the removal of the -OH groups of boric acid residues in the form of water molecules and the decomposition of organic derivatives in multiple phases in the nitrogen environment by the release of various gases. In the TGA curves, the last residue supports oxides of ox cation and B_2O_3 derivatives.

The complexes were also characterized by single crystal X-ray analyses and the results were supported by the elemental analyses. The new compounds were obtained and surface properties were determined. The hydrogen storage capacities were changed from 0.022 to 0.124 by weight percent. It was seen that the surface area and hydrogen storage capacity change as metal type, synthesis method, ligand type and the presence of boron changes in structure (Janiak, 2003). The conductivity of complexes was also examined, it was seen that as metal and ligand types change, conductivity values also changed.

CONCLUSIONS

Boron-containing metal-organic frameworks were successfully synthesized via one-pot self-assembly reaction. Boric acid is a relatively cheap boron source and boric acid-mediated metal-organic framework prepared mild conditions compared to the other boron source based metal-organic framework. The complexes were successfully characterized. The metal and ligand type were changed the surface properties and hydrogen storage properties of complexes.

REFERENCES

Blight B.A., Stewart A.F., Wang N., Lu J., Wang S. Triarylboron-Functionalized Cu (II) Carboxylate Paddlewheel Complexes, Inorg. Chem., 51, 778−780, 2012.

El-Kaderi H.M., Hunt J.R., Mendoza-Cortes J.L., Cote A.P., Taylor R.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M., Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks. Science, 316, 268, 2007.

Janiak C., Engineering coordination polymers towards applications. Dalton Trans., 2781-2804, 2003.

Ozer D., Kose D.A., Sahin O., Oztas N.A., Synthesis and characterization of boric acid-mediated metal-organic frameworks based on trimesic acid and terephthalic acid, Journal of Molecular Structure 1141, 261-267, 2017.

Rowsell J.L.C., Yaghi O.M., Metal-organic frameworks: a new class of porous materials, Microporous Mesoporous Mater., 73, 3-14, 2004.

Shen K., Zhang M., Zheng H., Critical factors influencing the structures and properties of metal-organic frameworks, CrystEngComm., 17, 981-991, 2015.

Suh M.P., Park H.J., Prasad T.K., Lim D.W. Hydrogen storage in Metal-Organic Frameworks. Chem. Rev., 112, 782-835, 2012.

Yüksek Hidrojen Depolama Kapasitesine Sahip Amonyak Boranın Sentezi ve Karakterizasyonu

Ragıp KIZILTAŞ[1], Göksel ÖZKAN[2], Derya ÖNCEL ÖZGÜR[2], Sedat SÜRDEM[1]

[1]Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Dumlupınar Bulvarı, No: 166 Kat: 10, 06520, Ankara (rkiziltas@boren.gov.tr, sedat@boren.gov.tr)

[2]Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara (gozkan@gazi.edu.tr, deryaoncel@gazi.edu.tr)

ÖZET

Günümüzde, tüm dünyada alternatif enerji kaynaklarından enerji elde etmek amacıyla birçok çalışma yürütülmektedir. Yalnızca bir proton ve bir elektrondan oluşan ve periyodik tablonun başında yer alan hidrojen; en hafif elementtir, evrendeki en bol bulunan elementlerden biridir, çevre dostudur ve temiz bir enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Sabit ve taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir bir şekilde depolanması gerekmektedir. Bir kimyasal hidrojen depolama bileşiği olan amonyak boran (NH_3BH_3), yüksek hidrojen depolama kapasitesine (teorik kütlece %19,6) sahiptir, oda koşullarında oldukça kararlıdır. Düşük sıcaklıklarda amonyak boranın dehidrojenasyonu ile yüksek saflıkta hidrojen üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada; amonyak boranın, amonyum format ve sodyum borhidrür ile sentezinin koşulları ve karakterizasyonu araştırılmıştır. Amonyak boran sentez koşulları için çözücü miktarı (sodyum borhidrür molaritesi), reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve reaktif mol oranları istatiksel deney tasarımı (Design Expert 8.0.3.1) yaklaşımı kullanılarak parametrik olarak incelenmiş, üretim verimine ve ürün saflığına etkisi belirlenmiştir. Yürütülen parametrik çalışmalar neticesinde, %95,43 üretim verimi ile amonyak boran bileşiği sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında; X-Işınları Kırınımı (XRD) analizi ile sentezlenen amonyak boran bileşiğinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve amonyak boran bileşiğinin elde edilebildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, kimyasal hidrojen depolama, amonyak boran.

ABSTRACT

Nowadays, many studies are being carried out to obtain energy from alternative energy sources all over the world. Hydrogen, consisting of only one proton and one electron, at the beginning of the periodic table, is the lightest element, one of the most abundant elements in the universe, environmentally friendly and comes to the fore as a clean energy source. For stationary and portable applications, hydrogen must be stored efficiently and reliably. Ammonia borane (NH_3BH_3), a chemical hydrogen storage compound, has a high hydrogen storage capacity (19.6% by theoretical mass), which is quite stable under room conditions. At low temperatures, hydrogen can be produced with high purity by dehydrogenation of ammonia borane. In this study, the synthesis conditions of ammonia borane with ammonium formate and sodium borohydride were investigated as well as its characterization was carried out. The amount of solvent (sodium borohydride molarity), reaction temperature, reaction time, and reactive molar ratios were investigated by using design of experiment (DOE-(Design Expert 8.0.3.1)) approach for ammonia borane synthesis conditions parametrically; the effect on production efficiency and product purity were determined as well. As a result of the parametric studies conducted, ammonia borane compound was synthesized with 95.43% production yield. In the scope of our work, the characterization of ammonia borane compound synthesized were performed by X-Ray Diffraction (XRD) analysis and it was seen that ammonia borane compound can be obtained.

Keywords: Hydrogen, chemical hydrogen storage, ammonia borane.

GİRİŞ

Enerji, günümüzde dünya üzerindeki tüm toplumları yakından ilgilendiren en önemli konulardan biridir. Büyük bir ivme ile artan enerji ihtiyacı ve geleneksel enerji kaynaklarının çevreye verdikleri olumsuz etkiler sebebi ile yeni, temiz ve sürdürülebilir enerjiye olan talep her geçen gün artmaktadır [1]. Hidrojen; bolluğu, yüksek enerji yoğunluğu ve çevresel açıdan zararlı olmaması nedeniyle artan enerji talebini karşılamak için en iyi alternatif enerji taşıyıcılarından biri olarak düşünülmektedir. Hidrojen ekonomisi ile azot ve sülfür oksitler ile karbondioksit emisyonları azaltılabilecektir [2]. ABD Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından 2015 yılı için hidrojen depolama konusunda kütlesel olarak 90 g H_2 kg^{-1} (% 9,0 H_2) ve hacimsel olarak 82 g H_2 L^{-1} yoğunluğa sahip bir hidrojen depolama hedefi konulmuştur. Bu hedef kapsamında sadece hidrojen depolama ortamını değil aynı zamanda tanklar, pompalar, ısıtıcılar, valfler ve hidrojeni yakıt hücrelerine ileten diğer bileşenler de dâhil olmak üzere tüm sistemi kapsayan çalışmalar yürütülmektedir. Amonyak boran hidrojen depolanabilmesi için herhangi bir kimyasal hidrojen depolama maddesinin başarısını belirleyen tüm özelliklere sahip; hidrojen kaybı olmadan güvenli bir şekilde taşınabilir, oda sıcaklığında katı, toksik olmayan, çevre dostu, hava ve suda kararlı bir bileşiktir [2, 3]. Amonyak boran, hidrik B-H ve protik N-H bağları ve güçlü bir B-N bağı içerir [4]. Bu özelliklerinin yanında, kütlesel 190 g H_2 kg^{-1} ile hacimsel 100-140 g H_2 L^{-1} hidrojen içeriğine sahiptir. Bu sebeple amonyak boranın sentetik yöntemlerle üretimine yönelik araştırma çabaları ve strateji geliştirme süreci son yıllarda artarak devam etmektedir [2, 3]. Bor içeren hidrojenli maddelerinin hidrojen depolama kapasiteleri ve boran esaslı yakıt hücresi uygulamaları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Amonyak boran düşük molekül ağırlığı (30,7 g mol^{-1}) ve yüksek kütlesel hidrojen depolama kapasitesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Alternatif diğer hidrojen depolama malzemelerinin bir kısmının toksik ve bir kısmının da güvenli olmaması sebebiyle kullanımları sınırlıdır [2,4].

Amonyak borandan hidrojen hidroliz veya termoliz ile kriyojenik işlemler ve yüksek basınçlı sıkıştırma tankları gibi özel yöntemlere ve ekipmanlara ihtiyaç duyulmadan kolaylıkla alınabilir. Bu sebeple yakıt hücresi uygulamaları için mükemmel bir hidrojen kaynağı olup maliyetine rağmen aktif olarak takip edilmektedir. Amonyak boran, aynı zamanda sentetik organik kimya uygulamaları için de önemli bir kullanım alanına sahiptir [5]. Yüksek hidrojen içeriğinden dolayı lazerle indüklenen nükleer füzyon çalışmalarında olası kullanım için araştırılmaktadır [6]. Amonyak boran, aldehitleri veya ketonları alkollere indirgemek için etkili bir indirgeyici ajandır. Bir metal tuzunu metal nanopartikülüne indirgeyerek parçacık boyutunu kontrol etmek için indirgeyici madde ve yüzey etkin madde olarak da görev yapabilmektedir [7].

Literatürde genellikle amonyak boranın sentezine yönelik çalışmalar üç genel tepkime türünden biri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar; uygun çözücü ortamında amonyum tuzları ve metal borhidrürlerin karşılıklı yer değiştirme tepkimesi, tekli yer değiştirme tepkimesi ve ayrışma tepkimesi olarak sıralanabilir. Amonyak boran sentezine ilişkin literatürde yapılmış olan çalışmalarda elde edilen verim ve saflık değerleri Tablo 1'de verilmiştir. 2007 yılında Ramachandran ve arkadaşlarına ait olan patentte, % 80 ile % 96 metal borhidrür dönüşümünün tercih edildiği belirtilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı için oda sıcaklığından 40 °C sıcaklığa çıkılması ve metal borhidrür olarak sodyum borhidrür, amonyum tuzu olarak amonyum sülfat kullanılmasının tercih edildiği belirtilmiştir. Reaksiyon THF ortamında, reaktiflerin mol oranı 1:1 olarak ve reaksiyon süresinin 1 saat ile 4 saat arasında gerçekleştirilmiştir [8].

Tablo 1. Amonyak boran sentez yöntemleri [7].

Reaksiyon Tipi	Reaktant	Reaksiyon Koşulları	% Verim (% Saflık)
Karşılıklı (Çiftli) Yer Değiştirme (Metatez)	$LiBH_4 + NH_4Cl$	Oda Sıcaklığı, dietil eter	45
	$LiBH_4 + (NH_4)_2SO_4$	-	45
	$[H_2B(NH_3)_2][BH_4] + NH_4Cl$	Oda Sıcaklığı, dietil eter, az miktarda NH_3	-
	$NaBH_4 + (NH_4)_2SO_4$	40 °C,THF, 2 saat	96 (>98)
	$NaBH_4 + NH_4HCO_2$	40 °C, dioksan, 2 saat	95 (>98)
	$NaBH_4 + NH_4Cl$	-78 °C, sıvı NH_3, susuz THF, 3,5 saat	99 (>99)
	$Ni(NH_3)6Cl_2 + 2NaBH_4$	Oda Sıcaklığı, THF, 10 saat	(>99)
	$B(OMe)_3 + NH_4Cl + LiAlH_4$	0 °C, THF, 3 saat	90 (>99)
Sübstitüsyon (Tekli Yer Değiştirme)	$(CH_3)_2OBH_3 + NH_3$	-78 °C, dimetil eter	70
	$B_2H_6 + NH_3$	-44 °C, dimetil eter	45
	$THF.BH_3 + NH_3$	-78 °C, THF, Amonyak falzası	50
	$SMe_2.BH_3 + NH_3$	-20 °C, 25 °C, Et2O	86
	$DMS.BH_3 + NH_3$	Oda Sıcaklığı, susuz toluen	94 (>93)
	$DMA.BH_3 + NH_3$	Oda Sıcaklığı, susuz toluen	91 (>95)
Ayrışma	$[H_2B(NH_3)_2]BH_4$	25 °C, diglyme, az miktarda B_2H_6	80-91

Özkan ve Özgür'e ait patentte ise, iki aşamalı yüksek saflıkta amonyak boran üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada trimetoksi borat sodyum hidrür ile katalizörlü ($AlCl_3$) ve katalizörsüz 0-80 °C sıcaklık aralığında THF çözücülüğünde ve inert ortamda reaksiyona sokularak açığa çıkan diboran'ın ortamda bulunan trifenil fosfin'e tutturulması sağlanarak trifenil fosfin-boran ($PPh_3.BH_3$) kompleksinin üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise elde edilen boran kompleksi amonyak ile 40-60 °C sıcaklık aralığında ve 1-1,5 bar amonyak basıncında reaksiyona sokularak amonyak boran elde edilmiştir [9]. 2015 yılında Drost tarafından yayınlanan patentte, organik bazlı bir çözücü içerisinde bulunan ham amonyak boran çözeltisi üzerine iki fazlı bir sistem oluşturmak için bazik bir sulu çözelti eklenmiştir. Ham amonyak boran çözeltisinden ayrılan safsızlıklar, çözelti fazından ayrıştırılmış ve çözünmüş amonyak boran organik çözücü fraksiyonundan izole edilerek yüksek saflıkta amonyak boran elde edilebildiği bildirilmiştir [10].

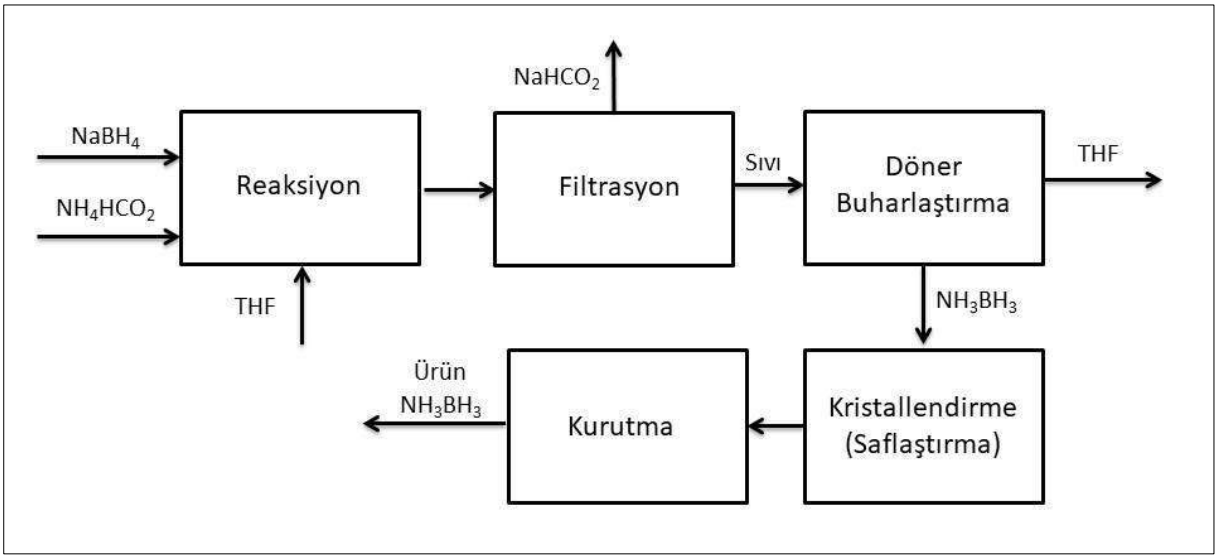
YÖNTEMLER

Amonyak boran sentezinde bor kaynağı olarak sodyum borhidrür (Sigma-Aldrich, powder, ≥%98.0), amonyum kaynağı olarak amonyum format (Sigma-Aldrich, reagent grade, %97) ve çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) (Merck, Reag. Ph Eur) kullanılmıştır. İstatiksel deney tasarımı kullanılarak amonyak boran sentez koşullarının optimizasyonu çalışmaları kapsamında; sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ve amonyum format (NH_4HCO_2)'ın tetrahidrofuran (THF) çözücü ortamında Reaksiyon 1'e göre sentezleri gerçekleştirilmiştir.

$$NaBH_4 + NH_4CO_2 \rightarrow NH_3BH_3 + Na_2SO_4 + 2\,H_2 \qquad (1)$$

Sentez reaksiyonları, su banyosu içerisinde bulunan 3 boyunlu 500 mL hacimli cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaktör boyunlarından ilkinde sıcaklığı kontrol etmek amacıyla termometre, ikincisinde çözücü geri kazanımı için geri soğutucu, üçüncüsünde de reaktif besleme ünitesi bulunmaktadır. Parametrik olarak; 25 °C ve 45 °C reaksiyon sıcaklığı, 90 dakika ve 210 dakika reaksiyon süresi, 0,15 M ve 0,20 M sodyum borhidrür molarite değerleri

ve 0,5 ve 1,0 reaktif mol oranlarında manyetik karıştırıcı ile dakikada 1200 devir karıştırma hızında sentezler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonunda elde edilen çözelti, vakumlu filtrasyon işlemi ile süzülmüştür. Filtrasyon işlemi sonucunda, süzüntü ve filtrat birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen süzüntü, döner buharlaştırıcı sisteminde 30 °C sıcaklıkta buharlaştırılarak çözücü ile ürün birbirinden ayrılmıştır. Döner buharlaştırma işlemi sonucunda reaksiyon için kullanılan çözücünün geri kazanımı sağlanmıştır. Elde edilen ürün ve filtrasyon işlemi sonucunda oluşan filtrat 40 °C ± 2 °C sıcaklığındaki etüvde sabit tartıma ulaşana kadar kurutulmuştur. Elde edilen amonyak boran (ürün) ağırlığı üzerinden üretim verimleri hesaplanmıştır. Amonyak boran sentezine ilişkin akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Amonyak boran sentezi akış şeması.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Amonyak boran sentez koşullarının istatiksel deney tasarımı yöntemi kullanılarak optimize edilebilmesi için Design Expert 8.0.3.1 paket programı kullanılmıştır. Optimizasyon çalışmaları kapsamında incelenen reaktif mol oranı (n_{sbh}/n_{af}), molarite (THF ortamındaki sodyum borhidrür molaritesi), reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerine ilişkin kabul edilen minimum ve maksimum sınır değerler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Parametrelere ilişkin kabul edilen sınır değerler.

Parametre	Minimum Sınır Değer (-)	Maksimum Sınır Değer (+)
A, reaktif mol oranı	0,5	1,0
B, molarite (M)	0,15	0,20
C, reaksiyon süresi (min)	90	210
D, reaksiyon sıcaklığı (°C)	25	45

Kabul edilen bu sınır değerlerde faktöriyel deney tasarımı (2^4) metodu kullanılarak parametrelerin ana etkileri ve birbirleri arasında olan etkileşim etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan 16 sentez deneyine ilişkin elde edilen amonyak boran üretim verimi sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Amonyak boran sentez deneyleri sonucunda elde edilen üretim verimleri.

Deney No	Reaktif Mol Oranı	Molarite (M)	Reaksiyon Süresi (min)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Üretim Verimi (%)
1	1,0	0,20	210	45	95,43
2	0,5	0,20	210	45	93,24
3	1,0	0,15	210	45	85,71
4	0,5	0,15	210	45	90,45
5	1,0	0,20	90	45	88,69
6	0,5	0,20	90	45	86,85
7	1,0	0,15	90	45	73,51
8	0,5	0,15	90	45	90,75
9	1,0	0,20	210	25	29,85
10	0,5	0,20	210	25	57,89
11	1,0	0,15	210	25	23,43
12	0,5	0,15	210	25	59,91
13	1,0	0,20	90	25	28,94
14	0,5	0,20	90	25	50,19
15	1,0	0,15	90	25	20,21
16	0,5	0,15	90	25	52,69

Yapılan sentez deneyleri sonucunda elde edilen üretim verimleri Design Expert 8.0.3.1 programına işlenmiş ve deney tasarımı 2. mertebeden Eşitlik-2 ile gösterilen bir model önermiştir. Bu modelin parametreleri belirlendikten sonra varyans analizi (ANOVA) gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Tablo 4'te verilmiştir.

$$\%\text{Üretim } Verimi = g + axA + bxB + cxC + dxD + exAxB + fxAxD \quad (2)$$

Tablo 4. Amonyak boran sentezi için varyans analizi (ANOVA).

Kaynak	Serbestlik Derecesi (DF)	Düzenlenmiş SS	Düzenlenmiş MS	F-değeri	p-değeri
Regresyon	6	11211,4	1868,57	237,54	0,000
Doğrusal	4	10452,2	2613,07	332,18	0,000
Etkileşim	2	759,2	379,59	48,25	0,000
Hata	9	70,8	7,87		
Toplam	15	11282,2			

Analiz sonucunda elden edilen model özeti Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Model özeti.

S	R^2	R^2 (düzenlenmiş)	R^2 (tahmin edilen)
2,80472	% 99,37	98,95	98,02

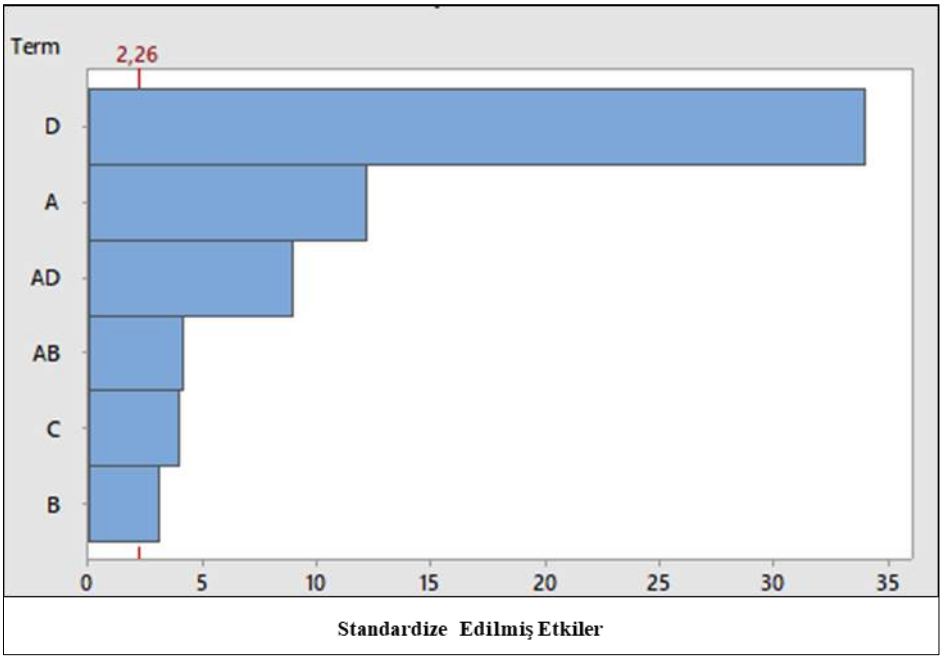
Amonyak boran sentezi için uygulanan deney tasarımı sonucunda elde edilen regresyon sabitleri ve p-değerleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Amonyak boran sentezi için hesaplanan regresyon sabitleri ve p-değerleri.

Değişken	Katsayı	p-değerleri
Sabit (g)	64,234	0,000
A, reaktif mol oranı (a)	8,513	0,000
B, molarite (b)	-2,151	0,013
C, reaksiyon süresi (c)	2,755	0,003
D, reaksiyon sıcaklığı (d)	23,845	0,000
A*B (e)	2,855	0,003
A*D (f)	-6,269	0,000

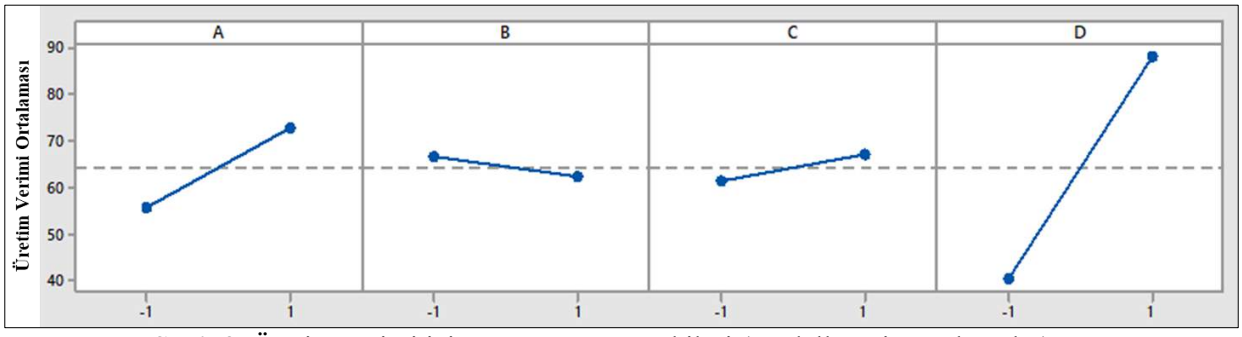
Üretim verimi denklemi ise Eşitlik-3 ile ifade edilmiştir; bunun yanında standardize edilmiş etkilerin Pareto çizelgesi Şekil 2'de gösterilmiştir.

$$\%\text{Ü}.V. = 64{,}234 + 8{,}513xA - 2{,}151xB + 2{,}755xC + 23{,}845xD + 2{,}855xAxB - 6{,}269xAxD \quad (3)$$



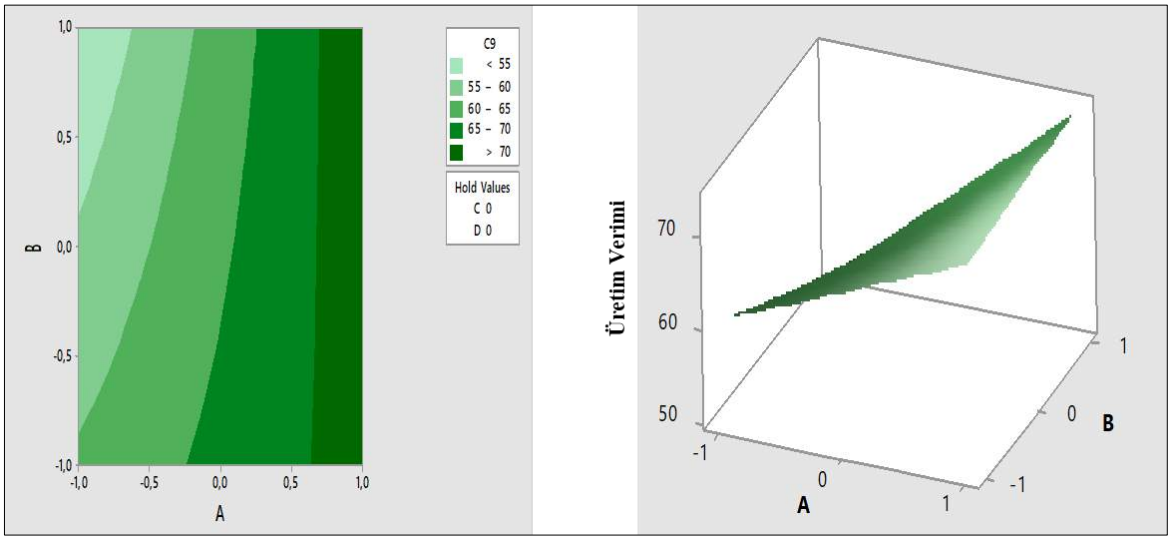
Şekil 2. Standardize edilmiş etkilerin Pareto çizelgesi (cevap; üretim verimi, α=0,05).

Tasarımda belirlenen ana parametrelerin (reaktif mol oranı (A), molarite (B), reaksiyon süresi (C) ve reaksiyon sıcaklığı (D)) üretim verimine etkileri Şekil 3'te verilmiştir. Üretim verimi üzerinde en etkili ana parametrelerin, reaksiyon sıcaklığı (D) ve reaktif mol oranı (A) olduğu görülmüştür ve bu iki parametreye ait değerlerin artmasıyla üretim veriminin arttığı saptanmıştır. Bunların yanında diğer ana parametrelerden olan reaksiyon süresinin (C) artmasıyla üretim veriminin olumlu yönde, molarite (B) değerinin artmasıyla üretim veriminin olumsuz yönde etkilendiği görülmüştür.

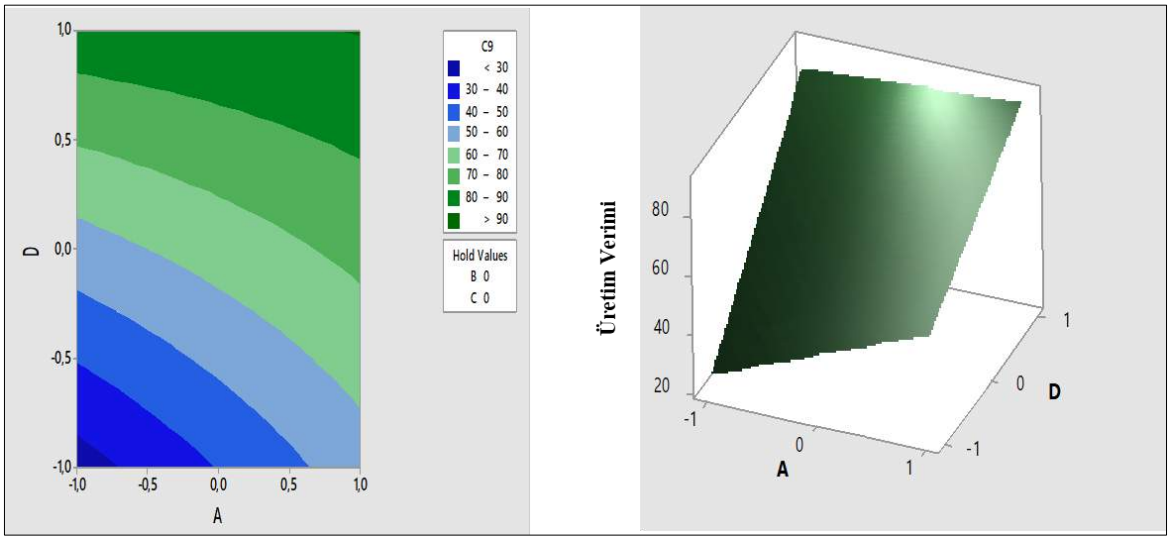


Şekil 3. Üretim verimi için ana parametre etkileri (modellenmiş ortalamalar).

Uygulanan model sonucunda üretim verimine en çok etki eden, reaktif mol oranı (A) ve molarite (B) parametrelerinin etkileşimine ilişkin kontur ve yüzey grafiği Şekil 4'te, mol oranı (A) ve reaksiyon sıcaklığı (D) parametrelerinin etkileşimine ilişkin kontur ve yüzey grafiği Şekil 5'te verimiştir.

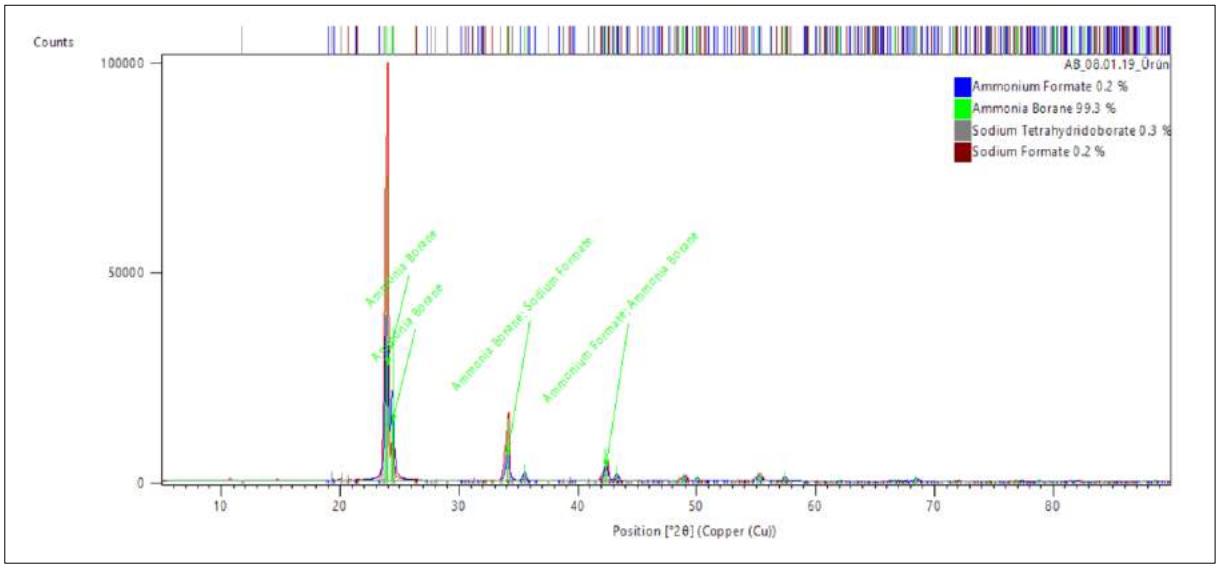


Şekil 4. Reaktif mol oranı (A) ve molarite (B) parametrelerinin etkileşimine ilişkin kontur ve yüzey grafiği.



Şekil 5. Reaktif mol oranı (A) ve reaksiyon sıcaklığı (D) parametrelerinin etkileşimine ilişkin kontur ve yüzey grafiği.

Sentezlenen amonyak boran bileşiğini karakterize etmek amacıyla X-Işını Kırınımı (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. X-Işınları Kırınımı (XRD) cihazı PANalytical marka Empyrean model olup, analiz bakır (Cu) tüp kullanılarak 5-90 derece arasında 45 mA ve 40 kV şiddetlerinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen amonyak boran numunesine ilişkin analiz sonucu Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Amonyak boran numunesi XRD pikleri.

Yapılan XRD analizi sonucunda spektrumda (Şekil 6) görülen şiddeti yüksek olan ana pikler (2θ: 23,91; 24,40; 34,07; 42,35) amonyak borana aittir. Yapılan kantitatif analiz sonucunda, %99,3 saflıkta amonyak boran elde edilebildiği tespit edilmiştir. Bunun yanında, numune içerisinde reaktif ve yan ürünlerinden kaynaklı bir miktar safsızlık görülmüştür.

Amonyak boran sentezi için amonyum format kullanılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde farklı amonyum tuzları kullanılarak yapılan diğer çalışmalar ile kıyaslandığında; amonyum format kullanımının üretim verimini ve ürün saflığını arttırdığını göstermiştir [2, 5].

SONUÇLAR

Amonyum format ve sodyum borhidrür kullanılarak gerçekleştirilen amonyak boran sentez koşullarının optimizasyonu çalışmaları kapsamında, 1,0 reaktif mol oranında (n_{sbh}/n_{af}), 0,20 M sodyum borhidrür molarite değerinde (243 ml THF), 210 dakika reaksiyon süresinde ve 45 °C reaksiyon sıcaklığında %95,45 üretim verimi ve %99,3 saflıkta amonyak boran sentezinin başarıyla gerçekleştirilebildiği görülmüştür. Sentez parametrelerinden reaktif mol oranı ve reaksiyon sıcaklığının üretim verimi üzerinde en etkili ana parametreler olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR

2018-31-06-30-004 kodlu projeye desteklerinden dolayı Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN)'ne teşekkürlerimizi sunarız.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Sankir, M. & Sankir, N. D. (2017). Hydrogen production technologies. Hoboken: John Wiley & Sons.
2. Kantürk Figen, A., Pişkin, M. B., Coşkuner, B. and Imamoğlu, V. (2013). Synthesis, structural characterization, and hydrolysis of Ammonia Borane (NH3BH3) as a hydrogen storage carrier, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 38(36), 16215–16228.
3. Choi, H. Y., Park, S. J., Seo, D., Baek, J. M., Song, H. D., Jung, S. J., Lee, K. J. and Kim, Y. L. (2015). Low-temperature synthesis of ammonia borane using diborane and ammonia, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 40(35), 11779–11784.
4. Wu, H., Zhou, X., Rodriguez, E. E., Zhou, W., Udovic, T. J., Yildirim, T. and Rush, J. J. (2016). A new family of metal borohydride guanidinate complexes: Synthesis, structures and hydrogen-storage properties. ***Journal of Solid State Chemistry***, 242, 186–192.
5. Ramachandran, P. V. and Gagare, P. D. (2007). Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration, ***Inorganic Chemistry***, 46(19), 7810–7817.
6. Hu, M. G., Van Paasschen, J. M. and Geanangel, R. A. (1977). New synthetic approaches to ammonia-borane and its deuterated derivatives, ***Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry***, 39(12), 2147–2150.
7. Li, H., Yang, Q., Chen, X. and Shore, S. G. (2014). Ammonia borane, past as prolog, ***Journal of Organometallic Chemistry***, 751, 60–66.
8. Ramachandran, P. V., Gagare, P.D., Bhimapaka C.R., 2007. Improved process for the synthesis and methanolysis of ammonia borane and borazine, ***Canadian Intellectual Property Office***, No: CA2646315A1 dated 20.09.2007.
9. Özkan, G., Özgür, D., 2014. İki aşamalı yüksek saflıkta amonyak boran (nh3bh3) üretim metodu, ***Türk Patent ve Marka Kurumu***, No: 2014/05018 dated 05.05.2014.
10. Drost, K., 2015. Ammonia borane purifiction method, ***Canadian Intellectual Property Office***, No: CA2937768A1 dated 02.07.2015.

The effects of boron substitution in lithium manganese oxide (Li_2MnO_3) cathode material for Li-ion batteries

Ş.Ateş[1], H. Baveghar[1], S. Aktaş[1], G. Çelik[1], O.M.Özkendir[2]

[1]Selçuk University Department of Physics, Faculty of Science, Konya
[2]Tarsus University, Faculty of Technology, Energy Systems Engineering, Tarsus

E-mail: suleates@selcuk.edu.tr

ABSTRACT

Rechargeable batteries as Li-ion batteries have remarkable importance in a wide range of applications such as cell phones, computers, electrical vehicles (Whittingham, 2004; Ozkendir et. al., 2017). Most of the researches on Li-ion batteries are focused on the cathode materials, since the cathode material affects the performance, size, cost, cycle, long life and energy density with the rate of about 35% that is highest proportion effect among other components of a Li-ion battery. Thus, in this study, the effect of boron (B) substitution in several amounts into Li_2MnO_3 cathode material on the crystal structure and electrical properties was probed. The powder X-ray diffraction (XRD) was employed to investigate the crystalline structure of the new cathode materials Li_2MnO_3 with the boron substituted. Moreover, the crystal structure analyses were done by MAUD software which uses Rietveld refinement (Lutterotti, 2010). On the other hand, electrical properties were examined via AC impedance spectroscopy and the results showed that boron substitution into the Li_2MnO_3 cathode material increased the conductivity of the sample.

INTRODUCTION

The one of significant parts affecting the performance in Li-ion batteries is the cathode materials (Nakao et al., 2015). The most attractive cathode materials for lithium ion batteries are the ones having certain advantages such as low cost, less toxicity, abundance and safety on overcharge (Zhang et al., 2013; Liu and Zhang, 2016). In the recent years, layered lithium transition metal oxide cathode materials of Li-ion battery such as Li_2MnO_3 and LiMO2 (M = Mn, Ni, Co or their mixture) have attracted attention (Zhang et al., 2013; He et al., 2012; Sun et al. 2012). These Li-rich solid solution materials have the specific capacities higher than 200 $mAhg^{-1}$ (Zhang et al., 2013**,** Matsunaga et al., 2016).

Li_2MnO_3 is known as a cathode material having a cubic-close packed (*ABC*…) layered structure with monoclinic geometry and C2/m space group for Li ion batteries (Matsunaga et al., 2016; Strobel et al., 1988). Also, Li_2MnO_3 is thermodynamically stable, and has very high theoretical capacity and a particular electrochemical mechanism (Liu and Zhang, 2016; Li and Lei, 2017). However, Li_2MnO_3 cathode material is electrochemically inactive within normal voltage range (below 4.5V vs. Li/Li^+). Because Mn atoms within this crystal structure are in +4 valence state and it is hard to oxidize them to the Mn^{5+} state (Liu and Zhang, 2016; Thackeray, 1997; Armstrong et al., 2005;). Hence, it must be applied a higher cut-off voltage like 4.8 V vs. Li+/Li during the initial charge process to eliminate this difficulty and to ensure activation (Zhang et al., 2013; Armstrong et al., 2005; Robertson and Bruce, 2002; 2003; Yu et al., 2009;). But, this time, it occurs serious capacity decay in the Li_2MnO_3 cathode material when charged above 4.5 V (Zhang et al., 2013; Yu et al. 2009). For this reason, it usually needs various attempts such as substitution, reducing particle size, acid treatment to develop its electrochemical activity and to make it an alternative cathode material (Zhang et al., 2013).

In this work, we probed its crystal structure changes and electrical properties by doping boron in several amounts (%10 and 20) to Li_2MnO_3 cathode material given with the general formula $Li_2Mn_{1-x}B_xO_3$. The crystal structure analyzes of the $Li_2Mn_{1-x}B_xO_3$ (x=0.0, 0.10 and 0.20) cathode materials were done by the Rietveld refinement by using the XRD pattern data. Moreover, the electrical properties of these materials were examined via AC impedance spectroscopy.

EXPERIMENTAL

The studied cathode sample series with the general formula $Li_2Mn_{1-x}B_xO_3$, where the values of x are 0.0, 0.10 and 0.20, were synthesized from the stoichiometric mixtures of Li_2O, MnO_2, and B_2O_3 powder compounds (Sigma-Aldrich) with high purity (>99.99 pct). Sample preparations were processed in six steps. In the first step, powders were mixed and milled for 6 hours with RETSCH PM 100 at 200 rpm and as a second step all milled samples were annealed in the furnace at 673 K (400 ^oC) for 6 h. This temperature was chosen due to boron activity in the samples because B_2O_3 powder may melt around 500 ^oC without strongly interacting with other elements. In the third step, powders were milled again for 2 h and annealed in the furnace at 1023 K (750 ^oC) for 6 h (4th step). In the fifth step, after the powders were remilled for 2 h the powders were pressed as pellets with 0.1 mm thickness and 12 mm diameter for the impedance measurements, and these pellets were annealed in the furnace at 1123 K (850 ^oC) for 12 h (6th step).

To identify the crystal structure properties of the prepared cathode materials, XRD patterns were taken at Selçuk University ILTEK (Advanced Technology Research and Application Center) with Bruker D8 Advance X-ray diffractometer using Cu Kα radiation (=1.54059 A˚). On the other hand, the electrical properties of the pure and substituted materials were examined via AC impedance spectroscopy. The conductivity measurements were carried out by Gamry PCI4/750 Potentiostat in the frequency range 0,1 *Hz*–100 *kHz* with an AC signal of 10 *mV* at room temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

The properties of the materials mostly depend on their crystal structure properties. The taken XRD patterns to investigate crystal structure properties are given in Figure 1.

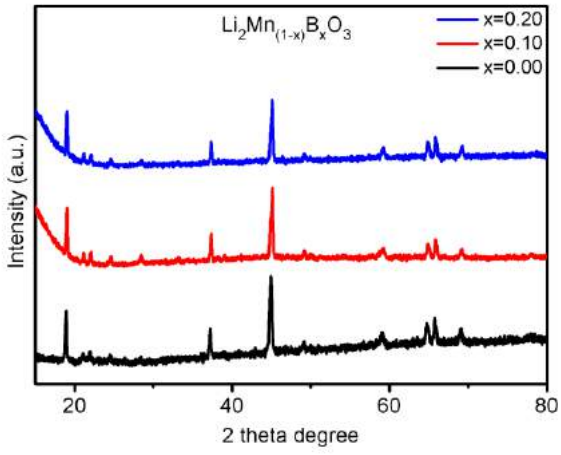


Fig.1. XRD patterns of all samples belonging to $Li_2Mn_{1-x}B_xO_3$

Looking at fig.1, it is seen that the pure and substituted samples have similar reflection peaks. The XRD patterns of B-substituted samples do not include the extra reflection peaks. Thus, all samples indicate a one-type crystal structure in the entire bulk.

The detailed crystal structure analysis of the samples was performed using MAUD (Material Analysis Using Diffraction) software which was a diffraction/reflectivity analysis code and based on the Rietveld method (Lutterotti, 2010). The analysis results for the samples are presented in Table 1.

Table 1. The detailed crystal structure analysis of the $Li_2Mn_{1-x}B_xO_3$

Substitution $Li_2Mn_{1-x}B_xO_3$	**Crystal**	**α**	**β**	**γ**	**a**	**b**	**c**	**Geometry**	**Space group**	**%**
x=0.00	Li_2MnO_3	90	99.39	90	4.90	8.54	9.53	Monoclinic	C2/c:b1	100
x=0.10	Li_2MnO_3	90	99.22	90	4.88	8.53	9.50	Monoclinic	C2/c:b1	100
x=0.20	Li_2MnO_3	90	99.33	90	4.88	8.52	9.53	Monoclinic	C2/c:b1	100

According to crystal structure analysis, since boron substitution did not changed the crystal lattice for all samples, we can say that boron atoms located to Mn coordinates with % 100 ratio. All samples with crystal structure Li_2MnO_3 have same geometry and space group, i.e.; monoclinic and C2/c:b1, respectively.

Moreover, the electrical properties of the pure and substituted materials were examined via AC impedance spectroscopy. For measurements before it was placed between two cylindrical stainless steel electrodes coated silver on both side of the pelletized powder samples. The following graphs were obtained as a result of the impedance measurements.

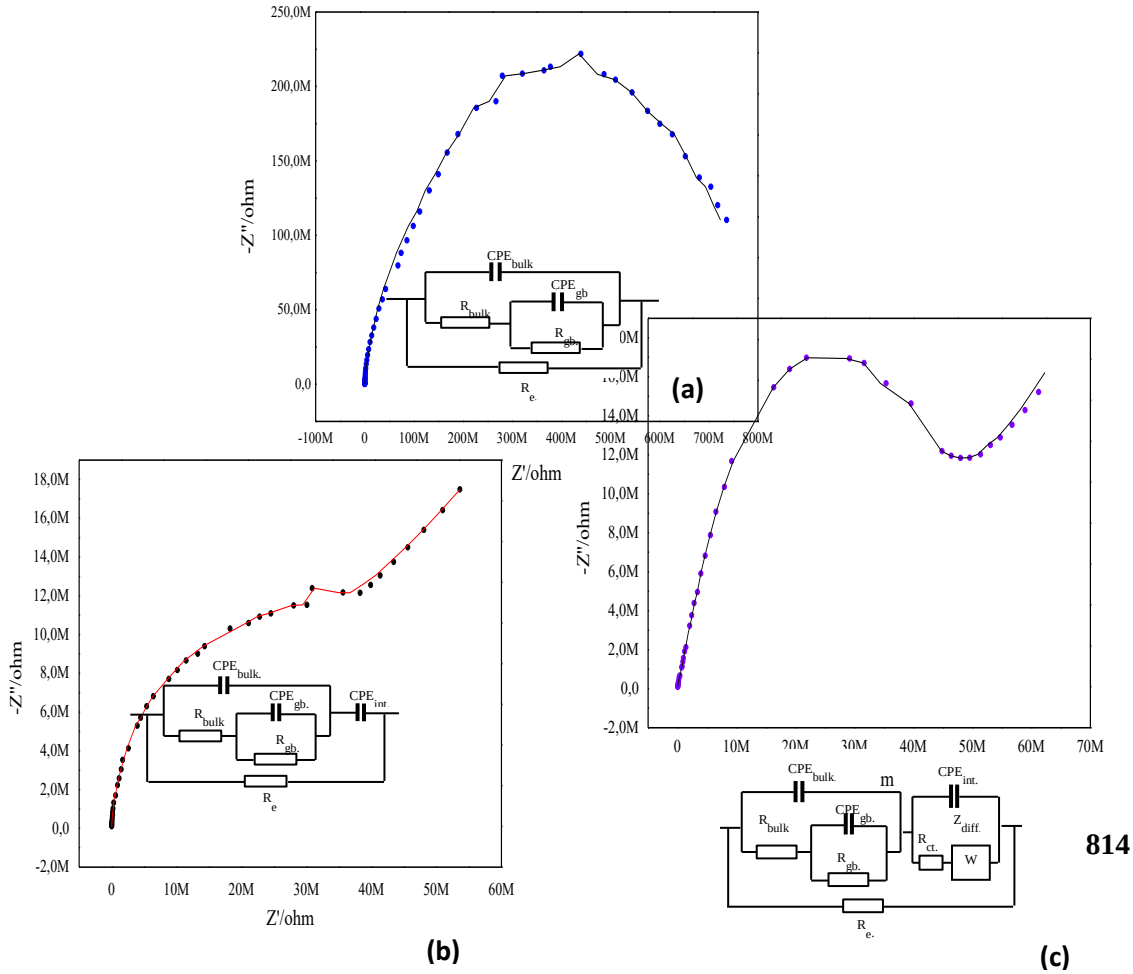


Fig.2. Nyquist plots, the fitted curves and the equivalent circuits for $Li_2Mn_{1-x}B_xO_3$ cathode materials **(a)** Li_2MnO_3 (for x=0.0) **(b)** $Li_2Mn_{0.9}B_{0.1}O_3$ (for x=0.10) **(c)** $Li_2Mn_{0.8}B_{0.2}O_3$ (for x=0.20)

Fig.2 shows the Nyquist plots, the fitted curves and the equivalent circuits used for the analysis belonging to $Li_2Mn_{1-x}B_xO_3$ cathode materials (for x=0.0, 0.10, 0.20). In the equivalent circuit presentations, R_{bulk} is bulk resistance, $R_{gb.}$ is grain boundary resistance, CPE is a constant phase element, R_{ct} is charge transfer resistance, R_e is electrode resistance and W is Warburg element. The fitting results of impedance data analyzes obtained by using the equivalent circuits in fig. 2 were exhibited in Table 2.

Table 2. Fitting results for $Li_2Mn_{1-x}B_xO_3$. χ^2 is the square of the standart deviation

Crystal	R_{bulk} (Ω)	CPE_{bulk} (Ss^n)	R_{gb} (Ω)	CPE_{gb} (Ss^n)	CPE_{int} (Ss^n)	R_e(Ω)	χ^2
Li_2MnO_3	3.52×10^{7}	1.97×10^{-11}	7.83×10^{8}	3.19×10^{-10}	-	1.67×10^{12}	1.65×10^{-2}
$Li_2Mn_{0.9}B_{0.1}O_3$	7.95×10^{6}	4.83×10^{-11}	9.83×10^{7}	1.84×10^{-9}	1.46×10^{-9}	6.80×10^{7}	8.92×10^{-4}
$Li_2Mn_{0.8}B_{0.2}O_3$	5.55×10^{7}	5.93×10^{-10}	7.15×10^{-1}	1.42×10^{-11}	8.89×10^{-11}	1.20×10^{8}	3.58×10^{-4}

Also, warburg value is 9.54×10^{-9} and R_{ct} is 6.59×10^{5} for $Li_2Mn_{0.8}B_{0.2}O_3$. The total Li^+ ion conductivity (σ) was calculated by using the sum of bulk and grain boundary resistances with the equation (1):

$$\sigma = (1/R)(l/a) \quad (1)$$

Here, l is the pellet' thickness and a is the area of the electrode. On the other hand, R_e electronic resistance was considered for electronic conductivity. According to eq.(1), the electronic conductivity is 1.4×10^{-10} S/cm and the ionic conductivity is 6.9×10^{-14} S/cm for Li_2MnO_3. For $Li_2Mn_{0.9}B_{0.1}O_3$ the electronic conductivity is 1.57×10^{-9} S/cm and the ionic conductivity is 1.26×10^{-6} S/cm, for $Li_2Mn_{0.8}B_{0.2}O_3$ the electronic conductivity is 3.31×10^{-9} S/cm and the ionic conductivity is 1.48×10^{-9} S/cm.

CONCLUSIONS

The pure and B-doped powder materials with the general formula $Li_2Mn_{1-x}B_xO_3$ (x=0.0, 0.10 and 0.20) were synthesized, and their crystal structures and electrical properties were reported. The XRD patterns and MAUD analysis results showed that all samples form one crystal structure, i.e., in 100% Li_2MnO_3 crystal structure which has monoclinic geometry and C2/c:b1 space group. Namely, boron atoms in the substituted samples settled to Mn coordinations in Li_2MnO_3 and did not created a new crystal structure. On the other hand, looking at the results of AC impedance analysis, when boron is doped to Li_2MnO_3 cathode material the electronic conductivity increased about tenfold in both substitution, and also ionic conductivity increased 10^8 and 10^5 fold for x=0.10 and 0.20, respectively. As a result of all these studies, we can say that the boron substitution to Li_2MnO_3 cathode material in Li-ion battery may impress battery performance by increasing both ionic and electronic conductivity. For this reason in next studies we are planning to research the effect of boron-doped cathode materials to battery performance by producing Li-ion battery with Li_2MnO_3 cathode materials.

REFERENCES

Whittingham S.M., Lithium Batteries and Cathode Materials, Chem. Rev. 104, 4271-4302, 2004.

Ozkendir O. M., Ates S., Celik G. and Klysubun W., Influence of Boron Substitution on The Crystal and Electronic Properties of LiCrO2 Battery Cathode, Metallurgical and Materials Transactions A 48A, 2993, 2017.

Lutterotti L., Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. 268 334-340, 2010.

Nakao Y., Ozawa K., Nemoto Y., Uesugi F., Fujii H. and Mochiku T., Structural variation of Li2MnO3 during charge–discharge cycling, Journal of the Ceramic Society of Japan 123 589-594, 2015.

Zhang Q., Hu X., Zhan D., Peng T., Pyrolysis of in situ formed lithium stearate: An effective strategy to activate, Electrochimica Acta 113, 424-432, 2013.

Liu G., and Zhang S., One-step Synthesis of Low-cost and High Active Li2MnO3 Cathode Materials, Int. J. Electrochem. Sci., 11 5545 – 5551, 2016.

He P., Yu H., Li D., Zhou H., Layered lithium transition metal oxide cathodestowards high energy lithium-ion batteries, J. Mater. Chem. 22 3680, 2012.

Sun Y.K., Chen Z.H., Noh H.J., Lee D.J., Jung H.G., Ren Y., Wang S., Yoon C.S., Myung S.T., Amine K., Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries, Nat. Mater. 11 942, 2012.

Matsunaga T., Komatsu H., Shimoda K., Minato T., Yonemura M., Kamiyama T., Kobayash S., Kato T., Hirayama T., Ikuhara Y., Arai H.,Ukyo Y., Uchimoto Y., Ogumi Z., Dependence of Structural Defects in Li2MnO3 on Synthesis Temperature, Chem. Mater. 28, 4143−4150, 2016.

Strobel P., Lambert-Andron B., Crystallographic and Magnetic Structure of Li2Mn03. J. Solid State Chem. 75, 90−98, 1988.

Li S., and Lei D., AIP Conference Proceedings 1890 040037, 2017. doi:10.1063/1.5005239

Thackeray M. M., Manganese oxides for lithium batteries, Progress Sol. Stat. Ionics, 25 1-71, 1997.

Armstrong A.R., Robertson A.D., and Bruce P.G., Overcharging manganese oxides:extracting lithium beyond Mn4+, J. Power Sources, 146 275, 2005.

Robertson A.D., Bruce P.G., The origin of electrochemical activity in Li2MnO3, Chem. Commun. 0 2790-2791, 2002.

Robertson A.D., Bruce P.G., Mechanism of electrochemical activity in Li2MnO3, Chem. Mater. 15 1984, 2003.

Yu D.Y.W., Yanagida K., Kato Y., Nakamura H., Electrochemical activities in Li2MnO3, J. Electrochem. Soc. 156 A417, 2009.

Bor Katkılı Alternatif Yakıt Kullanımının Uçak Motor Performansına Etkileri

Selcuk Ekici[1], Mükerrem Sahin[2], T. Hikmet Karakoc[3]

[1]Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye (selcukekici@gmail.com)

[2]Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Ankara, Türkiye (Mukerremsahin@gmail.com)

[3]Uçak Gövde Motor Bakım Bölümü, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye (hikmetkarakoc@gmail.com)

ÖZET

Bu çalışmada Eskişehir Teknik Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi alt yapısına, üzerinde iki adet turbojet motor ve veri toplama sistemi bulunan turbojet motor test standı tasarlanıp kurulmuştur. Test standında, kerozene çeşitli yüzdelerde bor içerikli alternatif yakıt karıştırılarak turbojet motorların performans analizleri gerçekleştirilmiştir. %4 dâhil olmak üzere bor içerikli alternatif yakıt kullanımı, küçük ölçekli turbojet motorun kompresör, yanma odası ve türbin parametrelerinde ayrıca yakıt debisi ve itkisinde göz ardı edilebilecek kadar farklılık göstermektedir. Görev şartı gözlem ve benzeri olan İHA'lar için doktora tez kapsamında kullanılan bor içerikli alternatif yakıt herhangi bir ek ekipman gerektirmeden %10'a kadar direkt olarak kullanılabilir.

ABSTRACT

In this study, a turbojet engine test stand with two turbojet engines and data acquisition system was designed and installed in Eskişehir Technical University, Faculty of Aeronautics and Astronautics. Performance testing of turbojet engines have been carried out by blend alternative fuel include Boron in various percentages**.** The blend of 4% of alternative fuel including boron shows that negligible difference to the compressor, combustion chamber, turbine parameters, fuel flow and thrust of small scale turbojet engine. The alternative fuel including boron used in the scope of the doctoral thesis can be used directly up to 10% without any additional equipment for UAVs.

GİRİŞ

Havacılık sektörünün büyüme hızı göz önünde bulundurularak; çevresel etkiler ve gelecekte yakıt teminindeki zorluk ve endişelerle, sektörün göreceli büyüme hızı birleştirildiğinde, havacılık gaz türbinlerinde alternatif yakıtların potansiyel kullanımının hızla araştırılması gerekliliği ortaya çıkmıştır (Airbus, 2009; Blakey vd., 2011). Geçerli olduğu düşünülen gerekliliği öne süren bir başka yayın ise; 2016 yılında yayınlanan Avrupa Havacılık Çevresel Raporudur. Avrupa Havacılık Çevresel Raporuna göre (2016); Avrupa'daki havacılık sektörünün çevresel etkileri, artan hava trafiği ile gün geçtikçe artmaktadır. Ayrıca 1990 – 2005 süregelen yıllarında hava trafiği ve CO2 salınımlarının yaklaşık olarak %80 oranında artış olduğunu raporda sunmuşlardır. Fakat bu oranın günümüzde artan filo sayısına rağmen sabit kalabileceğini veya azaltılabileceğini ortaya koymuşlardır. Gerekli parametreler olarak; teknolojik gelişmelerin kullanımını (alternatif/yenilenebilir yakıt kullanımı, uçak motorlarının performanslarının arttırılması vb. komponent iyileştirmeleri) ve eski filoların yeni tip uçak ve motor kombinasyonlarıyla yenilenmesi gerekliliğini öne sürmüşlerdir (European Aviation Environmental Report, 2016).

Dünya çapında fonlanan kuruluşlar ve oluşturulan programlar ve projeler incelendiğinde; insanoğlunun hayatını idame ettirebilmesi ve sürdürülebilir bir gelişim sağlayabilmesi için

gerekli olan parametrelerin (sağlıklı besin, temiz çevre ve hava, temel eğitim, temel bilimler ve mühendislik eğitimi vb.) ayrıntılı bir şekilde araştırıldığı görülmektedir. Spesifik olarak havacılık sektöründe kullanılmak istenen alternatif yakıtlarında tüm bu parametreler tarafından değerlendirilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla havacılık yakıtı olarak kullanılacak olan alternatif yakıtların tüm zayıf ve güçlü yönleri değerlendirilmelidir.

Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenen 1707F452 numaralı Doktora tez projesi kapsamında Dr. Selçuk Ekici tarafından tasarlanıp Eskişehir Teknik Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. T. Hikmet Karakoç'un sorumluluğunda kurulan turbojet motor test standında, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Mükerrem Şahin'in geliştirdiği alternatif yakıt, belirli oranlarda geleneksel yakıta karıştırılarak belirli motor performans parametreleri aracılığıyla geleneksel yakıta bağıl olarak bor içerikli alternatif yakıtın turbojet motor performansı üzerine etkileri karşılaştırılmıştır.

YÖNTEMLER

1707F452 numaralı Doktora BAP tez projesi kapsamında Dr. Selçuk Ekici tarafından tasarlanıp Eskişehir Teknik Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesine bünyesine iki adet turbojet motora sahip gaz türbinli motor test standı kurulmuştur (Şekil 1). Test standı üzerinde her iki motor için toplam yirmi adet sensör bulunmaktadır. Her bir motor için sensörler

- Kompresör giriş sıcaklık ve basınç
- Kompresör çıkış sıcaklık ve basınç
- Türbin giriş sıcaklık ve basınç
- Türbin çıkış sıcaklık ve basınç
- Yakıt debisi
- İtki

verileri toplayabilecek şekilde yerleştirilmiştir. Gaz türbinli motor test standı; tabla ve karkas sistemi, turbojet motorlar, veri toplama sistemi ve yazılımdan oluşmaktadır.

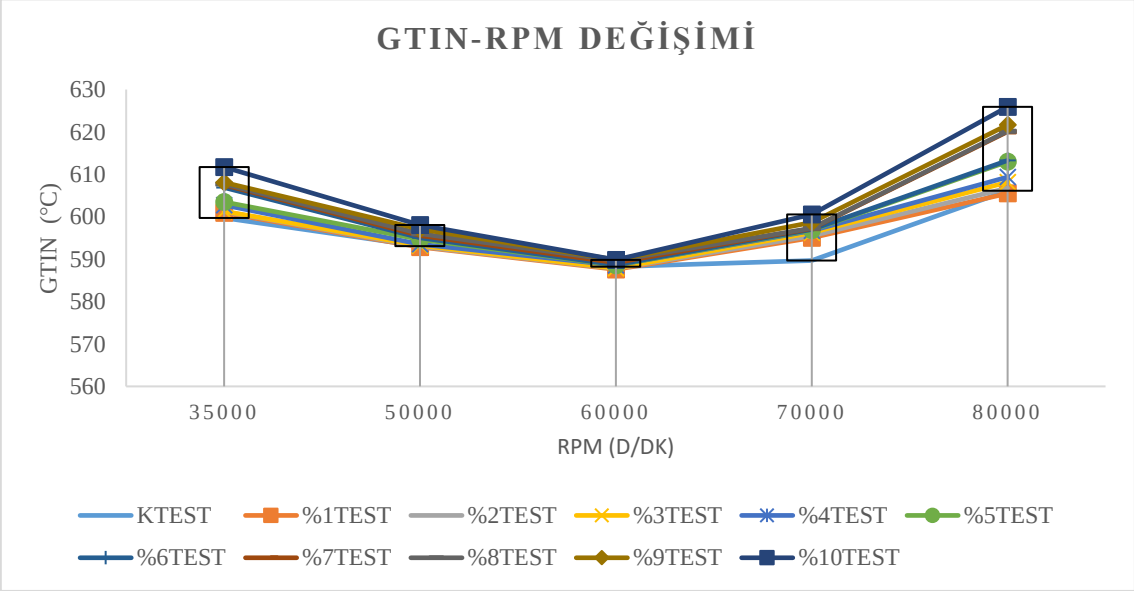


Şekil 1: Turbojet motor test standı

Bor içerikli alternatif yakıt, belirli oranlarda (%1, %2, %3, %4, %5, %6, %7, %8, %9 ve %10) geleneksel yakıt olarak gaz türbinli motorlarda kullanılan kerozene karıştırılarak turbojet motorun performansına etkisi test edilmiştir. Turbojet motor test standında her bir yakıt karışımı için motorun belirlenen devir sayılarında testler gerçekleştirilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

En önemli bulgulardan biri olan Şekil 2'de farklı yakıt karışımları için türbin giriş sıcaklığının artan devir sayılarındaki değişimi görülmektedir.



Şekil 2: Farklı yakıt karışımları için artan devir sayılarında türbin giriş sıcaklığının değişimi

Tüm devirlerde türbin giriş sıcaklığı, artan alternatif yakıt miktarı ile artmaktadır. 80000 rpm'de alternatif yakıt miktarı artışı ile gerçekleşen türbin giriş sıcaklığı artışı diğer devir sayılarına göre daha fazladır. En az artış 60000 rpm'de gerçekleşmiştir.

Her devirdeki türbin giriş sıcaklığının geleneksel yakıta göre, alternatif yakıt miktarı ile artmasının nedeni yakıtın içerisinde bor ve oksijen bulunmasıdır (Martel, 1987). Geleneksel yakıtta oksijen içeriğinin olmaması yanmaya bağlı olarak türbin giriş sıcaklığının, içerisinde bor ve oksijen içeren alternatif yakıta göre düşük olmasını sağlamaktadır.

SONUÇLAR

Turbojet motorların farklı devir sayılarında ve farklı yüzdelerde geleneksel yakıta karıştırılmış bor içerikli alternatif yakıtla yapılan testlerden elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır;

- İHA ve SİHA'larda kullanımı olan turbojet motorlar herhangi bir ek ekipman istemeden bakım ömürleri gelinceye kadar bor içerikli alternatif yakıtla hiçbir sorun çıkarmadan stabil bir şekilde çalışabildiği gözlemlenmiştir.
- Bor içerikli alternatif yakıtın, geleneksel yakıta %4 dâhil olmak üzere karışımı sonucunda turbojet motorların performansında göz ardı edilebilecek şekilde herhangi bir değişim olmadığı belirlenmiştir.
- Bor içerikli alternatif yakıtın, geleneksel yakıta %10 dâhil olmak üzere karışımı görev şartı gözlem ve benzeri olan İHA'lar için %10'a kadar direkt olarak kullanılabilir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Airbus (2009), “The Global Market Forecast 2009-2028”.

Blakey, S., Rye, L. and Wilson, C.W., 2011. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. Proceedings of the combustion institute, 33(2), pp.2863-2885.

European Aviation Environmental Report (2016).

Martel, C. R. (1987). Military Jet Fuels, 1944-1987. Air Force Wright Aeronautical LABS Wright-Patterson AFB OH.

Bor Geri Kazanımı ve Çevre

Recovery of Boron and Environment

Innovative Materials and Processes for Removal of Boron From Aqueous Solutions

Marek Bryjak[1], Nalan Kabay[2], Barbara Tomaszewska[3]

[1]Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Wroclaw, Poland

[2]Ege University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Izmir, Turkey

[3]AGH University of Science and Technology in Cracow, Poland

Abstract

This paper describes methods for syntheses of fine polymer sorbents to be used in the hybrid process for removal of boron from aqueous solutions. The attention of authors was focused on preparation of small particles with narrow particle size distribution. The approaches presented are membrane emulsification of monomers followed by polymerization and coating of commercial polymer particles with reactive monomers. Functionalization of polymer matrices with N-methyl-D-glucamine was the last step of sorbent preparation.

Introduction

There is no simple technology for boron removal from aqueous solutions. Some conventional methods such as chemical precipitation, adsorption, liquid-liquid extraction, electrocoagulation, can be applied for crude solutions. Some others like reverse osmosis, ion-exchange or electrodialysis are used for diluted solutions [1]. However, they appeal for some improvements such that reverse osmosis works at elevated pH, ion-exchange has to apply boron selective chelating resins while electrodialysis requests significant portion of energy. Hence, the search for new methods to satisfy the industry needs is still open. It seems that hybrid processes, combining selective sorption on a fine coupling agent, CA, followed by filtration on membranes, can offer an interesting alternative for removal of boron. The main benefit of a hybrid process is higher efficiency and lower costs as compared to classical fixed bed approaches. In the hybrid systems coupling agents with small diameter have to be used. Consequently, it is possible to reduce the amount of sorbent required and decrease the process cost significantly. The scheme of a hybrid system is shown in Fig. 1.

The hybrid system usually includes two separation units so-called sorption and desorption. In the first unit, boron is bound to the coupling agent and is retained by means of membrane filtration. The complex is decomposed in the second unit by splitting components: the coupling agent is separated and directed to the first unit while freed boron is collected in brine [2]. Taking into account the size of CA particles, the hybrid processes can run in the following configurations: polymer enhanced filtration (CA appears as water soluble polymers), micellar enhanced filtration (CA as micelle), suspension enhanced filtration (CA in a form of fine solid particles). As there is no available solid sorbents with diameter of dozens micrometers, the focus on some methods for preparation of fine polymer particles to the sorption-membrane hybrid process is understandable.

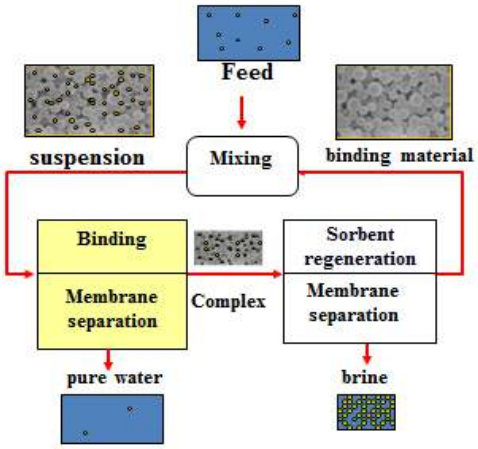


Fig.1. Schematic of hybrid system

It is possible to obtain fine particles from commercial boron selective ion exchange resins by grinding them [3-5]. However, the obtained particles are misshapen with sharp edges. Hence we decided to use two methods for preparation of small spherical particles dedicated for hybrid system. The first method was based on the synthesis of reactive polymer by means of membrane emulsification. Reactive polymer matrix was prepared by polymerization of styrene-vinylbenzyl chloride-divinylbenzene obtained by filtering monomer mixture through porous membrane and polymerization of emulsion droplets (Fig. 2). The last step of sorbent synthesis was modification with N-methyl-D-glucamine as the boron selective ligand.

The second method was based on preparation of core-shell sorbent with external layer formed by crosslinked vinylbenzyl chloride that was modified again with N-methyl-D-glucamine. The external layer was prepared by swelling polymer particles of commercial sorbent with monomer mixture followed by its interpolymerization (Fig. 3).

.

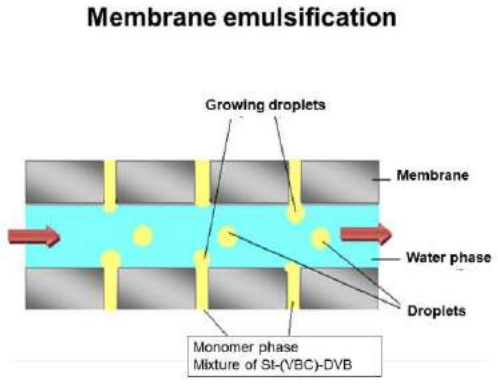


Fig. 2. Preparation of fine particles by membrane emulsification

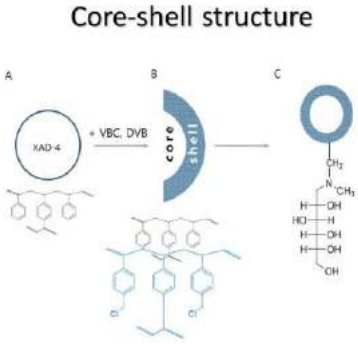


Fig. 3. Core-shell formation of particles

METHODS

Sorbent syntheses and some of their properties

Sorbents by prepared by membrane emulsification

VBC/S/DVB (1JW) or VBC/DVB (2JW) matrices were prepared from vinylbenzyl chloride (VBC), styrene (S) and divinylbenzene (DVB) using membrane emulsification followed by suspension polymerization. The obtained polymers had 6 wt.% of crosslinker agent. In the case of JW1 the VBC:S ratio was as 3:1. Polymerization was initiated by azoizobutyronitrile (1% wt). Membrane emulsification process was carried in a unit supplied by Micropore Ltd, equipped with metal membrane with regularly arranged pores of 5 μm size. The droplets of monomers were polymerized according to the suspension polymerization protocol, at the following temperature regimes: 60 °C–2 h, 85 °C–12 h. Polymerized microspheres were rinsed with hot water, cold water and acetone, dried and extracted with hot toluene in a Soxhlet apparatus.

The resins were prepared by modification of polymer matrices at reflux. The polymerized spheres were swollen in dioxane:water (50:50) mixture and reacted at reflux with N-methyl-D-glucamine that was added with 10 times molar excess of in respect to chloride content. The reaction was carried out for 2h at reflux. After modification, resin was washed with ethanol, ethanol/water (50:50) and water. Finally, spheres were washed with 1 M HCl and 1 M NaOH aqueous solutions. The properties of obtained sorbents are juxtaposed in Table 1.

More details on the methodology of sorbent synthesis by means of membrane emulsification followed by polymerization can be found in ref. [6]

Table 1. Properties of 1JW and 2JW sorbents

Sample	Monomers	DVB [%]	W_{H20} [%]	Z_{Cl} [mmol/g]	Z_N [mmol/g]	$Z_{Nteort.}$ [mmol/g]	IEC [mmol/g]
1JW	VBC/S/DVB	5	42	0	2.15	2.23	2.15
Sample	Monomers	DVB [%]	W_{H20} [%]	Z_{Cl} [mmol/g]	Z_N [mmol/g]	$Z_{Nteort.}$ [mmol/g]	IEC [mmol/g]
2JW	VBC /DVB	2.5	78	0	2.30	2.85	2.30

W_{H2O} water uptake, Z_{Cl}, Z_N – contents of Cl and N in obtained samples, Z_{Nteort} – theoretical content of N, IEC – ion exchange capacity

Core-shell sorbents

The macroporous polymeric adsorbent, Amberlite XAD-4, was swollen overnight in organic solvent and a mixture of monomers, vinylbenzyl chloride (VBC) and divinylbenzene (DVB). Then, using a suspension polymerization technique, according to the procedure described in detail in the references [7-9], the new *core-shell* type supports have been synthesized. These polymers are characterized by a specific localization of the chloromethyl functionalities on the surface of polymeric beads. Finally, the so-prepared carriers were modified in course of a nucleophilic attack on chlorine (derived from the $–CH_2Cl$ groups) by amino moiety obtaining the *core-shell* type resins (Fig.4).

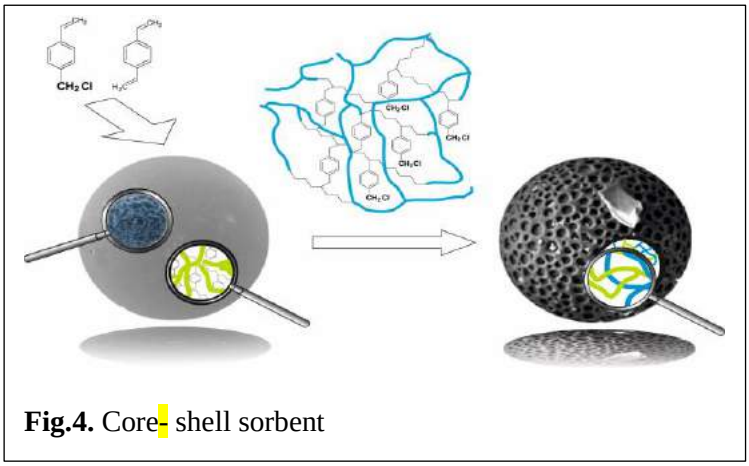


Fig.4. Core- shell sorbent

The procedure involves, as a 1st step, an impregnation of the Amberlite XAD-4 adsorbent. Starting monomers, VBC and DVB (10 mol% in respect to VBC), have been placed in a glass vial. Then, organic solvents, toluene (solution 1) or mixture of toluene and dodecyl alcohol (solution 2) were added in order to obtain organic phase where monomers (VBC and DVB) constitute 65wt% (solution 1, support 1PT) or 45 wt% (solution 2, support 2PT). The azobisisobutylonitrile (AIBN, 0.2 wt% in respect to monomers) was used as the initiator of polymerization. From the thermodynamic point of view, the applied toluene is a *good* solvent for VBC and DVB, whereas dodecyl alcohol, again, thermodynamically is considered as a *bad* one. For that reason, toluene will be called a *sol*, while dodecyl alcohol *non-sol* solvent.

In general, appliance of the *sol* toluene (solution 1, support 1PT) should result with obtainment of an expanded-gel structure of the introduced VBC/DVB copolymer. On the other hand, usage of the mixture of the *sol* toluene and *non-sol* dodecyl alcohol (solution 2, support 2P) should result in porous structure of the introduced VBC/DVB network [6,7,10].

The Amberlite XAD-4 adsorbent was being swollen in the appropriate mixture for 18 h at +3ºC in order to prevent initiation of the polymerization. After that, the impregnated XAD-4 resin has been separated from an excess of the organic phase in course of a centrifugation.

Then, the impregnated XAD-4 supports have been suspended in an aqueous phase composed of a mixture of poly(vinyl alcohol) (PVA) and anhydrous calcium chloride ($CaCl_2$). The mixtures have been stirred (300 RPM) for 21h under reflux condenser at 55º-90 ºC in a tubular reactor equipped with a propeller stirrer.

Then, the polymers were extensively washed with acetone, cold, hot and once again cold distilled water, respectively. Next, they have been swollen in acetone, dried and extracted in toluene in order to remove all of the unreacted monomers and oligomers. As the result of the procedure, about 50 g of supports 1PT and 2PT were obtained. The polymers had been then dried and used for synthesis of functional resins.

Modification of core-shell type matrices

The introduction of N-methyl-D-glucamine functionalities into *core-shell* polymeric matrices was carried out applying procedure previously presented by Zhu and Alexandratos [11]. About 44g of each of the synthesized polymeric matrices, 1P, 2P, were swollen overnight in 440 cm^3 of 1,4-dioksane. Then, N-methyl-D-glucamine was introduced into 2000 cm^3 three-necked round bottom flasks into which 47 cm^3 of water and 100 cm^3 of 1,4-dioksane were added. The so-prepared mixture was refluxed at boiling point until the solution became transparent. Next, the of 1,4-dioxane and swollen polymer was heated up to approximately 60 ˚C and introduced into solution of NMDG. After this, the reagents were refluxed for next 5h.

The resultant products were filtered and washed successively with cold, hot and again cold water until the pH of the eluent was neutral. Then, the ion exchange resins were placed in glass ion exchange columns through which 1M HCl and 1M NaOH were passed. Then, the resins were washed with 1M HCl and 0.001M HCl, respectively. The resultant products, coded as 1PTN and 2PTN were then filtrated and placed in plastic bags in wet, ready-to-use hydrochloride form.

The determined characteristics of the investigated resins are presented in Tab. 2.

Table 2. Characteristics of the obtained anion exchangers

Support	Solvents	Cl(1)[a]	**Resin**	W_{H2O}[b]	Cl(2)[c]	Cl(3)[d]	N[e]
1PT	*sol* Toluene	1.77	**1PTN**	0.69	0.31	1.39	1.26
2PT	*sol* Toluene + *non-sol* dodecyl alkohol	2.20	**2PTN**	0.23	1.93	1.99	0.62

[a] Chlorine content in the supports before modification process [mmol·g^{-1}]
[b] water regain [g·g^{-1}]
[c] Unreacted chlorine (covalently bonded) after modification process [mmol·g^{-1}]
[d] Total chlorine content (sum of ionic chlorine and covalently bonded chlorine) [mmol·g^{-1}]
[e] Nitrogen content [mmol·g^{-1}]

The differences in initial chlorine content determined for polymeric matrices (Cl(1)), reveal, that the application of impregnating solution containing *sol* and *non-sol* organic solvents results in the matrix characterized by greater amount of -CH_2Cl groups (2PT, 2.2 mmol·g^{-1}). This effect was evidenced before in the reference [7], where simultaneously this kind of matrix was almost entirely modified to an anion exchange resin. However, as revealed in the present studies, the modification efficiency determined by unreacted chlorine content (Cl(2), Table 2) was poor in the case of the matrix 2PT. On the opposite site, most of the chloromethyl groups underwent reaction during modification of the support 1PT. This resulted in the twice greater nitrogen content determined for the sample 1PTN as compared to the sample 2PTN. This in turn, directly correlates with a number of NMDG ligands, as single one possess only one nitrogen atom

Because the sample 2PTN contained vast number of chloromethyl groups (Cl(2), Table 2) which still could react, the resin was once again contacted with solution of NMDG with the difference that modification was carried out for 24 h. This test turned out to be not successful. Despite prolonging modification time, the chloromethyl groups present in the 2PTN sample did not undergo additional modification, hence, these results are not be shown here.

An explanation for the above phenomenon may be found in the structure of NMDG and porosity of the samples 1PT and 2PT. It was previously noticed, that synthesis of a *core-shell* type polymeric matrix using mixture of the *sol* and *non-sol* organic solvents decreases initial standard surface area (S_{BET}) of XAD-4 adsorbent about 2-fold, from 800 to 400 m^2 g^{-1} [7,8]. At the same time, application of *sol* toluene as the reaction environment results in the obtainment of core-shell type support of almost negligible internal surface area (up to 8 m^2 g^{-1}) [4]. For this reason, it is expected that the resin 1PTN should reveal an expanded-gel structure, while the sample 2PTN should be characterized by macroporous structure. Within the present studies, the yield of substitution, based on unreacted chlorine content (Cl(2), Table 2), is much greater in the case of the sample 1PTN, characterized by expanded-gel structure of the introduced VBC-co-DVB network. Hence, it may be hypothesized, that developed internal surface area of the matrix 2PT might electrostatically interact with NMDG particles, preventing their access into the polymeric network. This observation seems to be supported by water regain (W) displayed in Table 2. This value determined for resin 2PTN (0.23 g g^{-1}) is 3-fold lower as compared to the sample 1PTN (0.69 g g^{-1}). Hence, it seems that the sample tends to repel water molecules and it must repel NMDG solution as well.

The FT-IR spectra recorded for polymeric matrices 1PT and 2PT are displayed in Figure 5A, while the patterns of samples 1PTN and 2PTN are shown in Figure 5B.

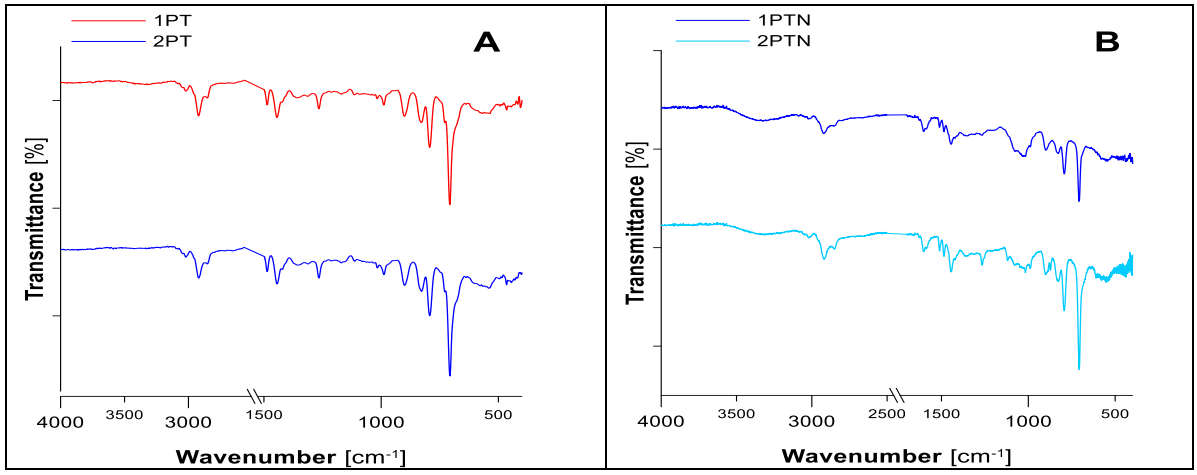


Figure 5. FT-IR spectra recorded for (A) polymeric matrices, (B) NMDG-functionalized resins

According to the FT-IR spectra, presence of $-CH_2Cl$ groups could be confirmed by strong bands at 707 cm^{-1}, which correspond to C-Cl stretching vibrations, and 1266 cm^{-1}, (Figure 5A) which come from $-CH_2$ groups associated with Cl atoms. This confirms proper functionalization of XAD-4 surface.

After synthesis of polymeric matrices, the modification process was carried out. This was aimed for introducing N-methy-D-glucamine functionalities within structures of samples 1PT and 2PT. FT-IR spectra recorded for synthesized ion exchange resins are displayed in Figure 5B.

Occurrence of peaks at 707 and 1266 cm^{-1} was related to unreacted $-CH_2Cl$ groups what resulted from incomplete modification. However, wide bands coming from stretching N-H bond vibrations at 3320 cm^{-1} were observed. Also, the patterns of NMDG-functionalized resins (1PTN, 2PTN) reveal bands at 1081 cm^{-1} which were not present in the polymeric matrices (1PT, 2PT). These results evidenced that the modification procedure indeed resulted in the introduction of NMDG into obtained polymers.

Sorption properties of both types of sorbents synthesized are being studied at Ege University.

Acknowledgement: Authors would like to acknowledge the financial support of NCBR, Poland (Project POLTUR2/1/2017) and TUBITAK, Turkey (Project No.117M023) in frame of bilateral project on “Integrated management of geothermal water: recovery of energy and water”.

References

1. N.Kabay, M.Bryjak, in *Boron Separation Processes*, Elsevier, 2015
2. N.Kabay, M.Bryjak, in *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, Willey. 2013
3. N.Kabay et al, *Reactive & Functional Polymers* 67 (2007) 1643–1650
4. M.Bryjak et al. *Desalination* 223 (2008) 57–62
5. J.Kluczka et al. *Water Resources and Industry* 11 (2015) 46–57
6. J.Wolska, M.Bryjak, *Desalination 283(2011)* 193-197
7. P.Cyganowski et al. *Chin. J. Chem. 33* (2015) 594-600.
8. P.Cyganowski, D.Jermakowicz-Bartkowiak, *Sep. Sci. Technol. 51 (2016)* 2519-2527.
9. P.Cyganowski et al. Method of synthesis of polymeric supports with reactive chloromethyl groups. *Polish patent P.410196,* **2014**.
10. M.Wojaczynska, B.Kolarz, *J. Appl. Polym. Sci. 56 (1995)* 433-439
11. X.Zhu, S.Alexandratos, *Ind. Eng. Chem. Res. 44(2005)* 7490-7495

Separation and Recovery of Boron from Various Water Resources

Nalan Kabay[1*], Enver Güler[2], Barbara Tomaszewska[3], Marek Bryjak[4]

[1*]Ege University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Izmir, Turkey

(e-mail: nalan.kabay@ege.edu.tr)

[2]Atılım University, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Ankara

(e-mail: enver.guler@atilim.edu.tr)

[3]AGH University of Science and Technology in Cracow, Poland

(e-mail: barbara.tomaszewska@agh.edu.pl)

[4]Wroclaw University of Science and Technology, Department of Polymer and Carbon Materials, Wroclaw, Poland

(e-mail: marek.bryjak@pwr.edu.pl)

ABSTRACT

Seawater, geothermal waters, brackish waters, contaminated surface waters and wastewaters can be considered as alternative water resources due to the increasing demand for delivery of safe potable, irrigation or process water. On the other hand, some trace elements could exist in these alternative water sources and they should be eliminated from water before using due to the prescribed standards set for quality of water.

Boron is one of the target contaminants to be regulated in water. On the other hand, there is no simple technology for boron removal from water. Among the various separation technologies tested such as adsorption, ion exchange, solvent extraction, co-precipitation and membrane processes, ion exchange using boron selective chelating resins having N-methyl-D-glucamine functional groups is the most effective method for removal of boron from water. Recently, sorption-membrane hybrid process is also considered as an alternative process to the fixed-bed ion exchange operations. Due to the higher efficiency and lower cost, the hybrid process is an attractive process for separation of boron from water.

In this presentation, boron separation processes such as membrane processes, ion exchange and adsorption-membrane filtration hybrid processes will be discussed. Some results obtained in the past on boron removal and recovery from different water resources using various methods by our research group and by our international research partners from Poland will be reviewed.

INTRODUCTION

Boron is widely distributed in the environment, occuring naturally or coming from anthropogenic contamination, mainly in the form of boric acid or borate salts. In the hydrosphere, the main boron reservoirs are seawater containing boron at the level of 10^{15} kg, groundwater (10^{11} kg) and surface waters (10^{8} kg). Boron is one of the major elements in seawater (about 5 mg/L) and in some groundwaters where active volcanic and geothermal activities exist while in freshwaters boron concentration is not usually above 0.5 mg/L (Kot, 2015).

The provisional guideline for boron concentration in drinking water by the WHO was first introduced in 1993 as 0.3 mg/L based on the no-observed-adverse-effect level. This guideline

level was increased to 0.5 mg/L in 1998 due to a lack of feasible boron removal technology from water. According to current WHO guidelines on drinking water quality, the recommended boron concentration in drinking water is 2.4 mg/L (Kabay et al., 2015).

Boron has a dual effect on the living systems on Earth. In the case of plants, the effect of boron has the obvious meaning. It was shown that there is a small range difference between boron deficiency and boron toxicity levels (Kabay et al., 2015; Kot, 2015). Boron plays a critical role in metabolism of carbohydrate, sugar translocation, hormone action, normal growth and functioning of the apical meristem, nucleic acid synthesis, and biological membrane structure and function. Symptoms of boron deficiency are visible in root and leaf growth, bark splitting, retardation of enzyme reactions, and can cause even a death of plants. Sensitive plants can tolerate irrigation waters with only 0.3 mg/L of boron concentration, while very tolerant plants may be able to survive for 4 mg/L of boron concentration in water. For animals, the effect of boron has not been determined so precisely as it was done for plants. It was shown that boron is the essential element in the human diet, however, its specific biochemical function has not been determined yet. Boron is important in the metabolism and utilization of calcium for human bone structuring. Other benefits of boron include improvement of brain function, psychomotor response, and the response to estrogen ingestion in postmenopausal women. There is evidence that boron plays a crucial role in keeping bones and joints healthy (Kot, 2015; Duydu et al., 2015; Kabay et al., 2015).

As the requirement for fresh water increases worldwide, there is a need for implementation of more advanced technologies that are able to treat alternative water resources. Thus, seawater and geothermal water could become important water resources for fresh water production in many arid regions. Several separation technologies such as chemical precipitation, adsorption, ion exchange, liquid-liquid extraction, electrocoagulation, reverse osmosis (RO) and electrodialysis (ED) have been applied for separation of boron from aqueous solution. Ion exchange is one of the most promising technologies for separation and recovery of boron from aqueous solution. The N-methyl-D-glucamine is an effective chelating group in boron selective ion exchange resins and fibers (Yoshizuka and Nishihama, 2015; Recepoğlu, 2017). Membrane enhanced hybrid processes can be also considered as an alternative process for boron removal from aqueous solutions. It combines sorption and membrane filtration, and merges advantages of both methods (Kabay et al., 2015; Ipek et al., 2016).

Additionally, some research studies were also conducted on boron separation from water by electromembrane processes such as electrodialysis (ED), bipolar membrane electrodialysis (BMED), donnan dialysis (DD) and electrodeionization (ED) (Kabay et al, 2015). Arar et al. (2013) and Bunani et al. (2018) investigated boron removal from RO permeate of geothermal water by EDI. The BMED method was also recognized as an efficient method for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solution (Bunani, 2017; Ipekçi, 2019).

The main goal of this paper is to attract the attention on separation methods for removal and recovery of boron from various water resources.

METHODS

Seawater desalination tests were carried out using a mini-pilot scale seawater reverse osmosis (SWRO) desalination system established in Urla Bay, Izmir. Two parallel mounted RO membranes (FilmTech SW30-2540) were employed in the system. Flow diagram of SWRO desalination system installed was shown in Figure 1.

Also, a similar mini-pilot scale brackish water reverse osmosis system (BWRO) was installed in the geothermal field, Izmir and it was used for desalination of geothermal water. The system contains two paralel mounted Film-Tec^{TM} BW30-2540 membranes with an active membrane

area of 2.6 m^2 for each membrane module. Initially, hot geothermal water was cooled down. The characteristics of the geothermal water used in Izmir was summarized in Table 1.

A separate membrane pilot system run in Poland for treatment of geothermal water includes ultrafiltration (UF) as first stage and then two steps of RO processes connected in series. The first step of reverse osmosis (RO-1) was equipped with two membrane modules and the second step (RO-2) had one membrane module. Each module had one Dow FilmTech BW30HR–440i polyamide thin film composite RO membrane having an active membrane area of 41 m^2. The characteristics of geothermal water used in Poland were depicted in Table 2.

Column sorption tests for boron removal from RO permeates of seawater and geothermal water were performed using boron selective chelating ion exchange resin (Dowex-XUS43594.00). Elution of boron from ion exchange resin was carried out with 5% H_2SO_4 solution.

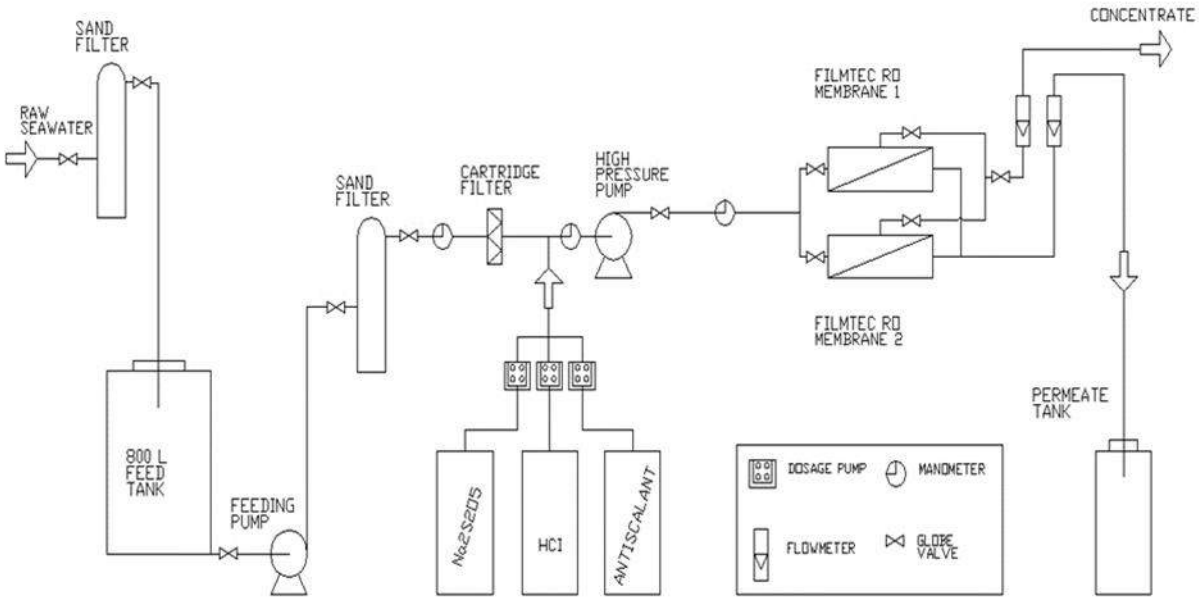


Fig. 1. Schematic of the mini-pilot scale SWRO plant installed in Urla, Izmir (Guler, 2009)

Table 1. Characteristics of geothermal water used for BWRO operation, Izmir (Kabay et al., 2018)

P (Bar)	EC (mS/cm)	pH	TDS (mg/L)	Salinity (‰)	B (mg/L)
15	1.74	7.30	872	0.7	10.2

Table 2. Average characteristics of geothermal water resources in Poland (Tomaszewska, 2014)

Element	GT-1	GT-2	GT-3
TDS, g/L	2.56	6.56	24.45
pH	6.41	7.88	7.81
Hardness (mg $CaCO_3$/L)	645	474	328
As (mg/L)	0.026	<0.005	0.094
B (mg/L)	8.98	2.53	96.73
F (mg/L)	2.60	0.70	1.05
SiO_2 (mg/L)	42.7	35.8	11.6

For elimination of boron from RO permeates of seawater and geothermal water, adsorption-membrane filtration hybrid method has also been used (Guler, 2009). This process combines sorption and membrane separation and it is considered as an alternative process to fixed bed ion exchange for boron removal from diluted solutions. In the hybrid system, boron is sorbed by fine boron selective resins first and then boron loaded resins are separated from the solution by membranes. The main benefits of hybrid process over fixed bed ion exchange process are defined as better efficiency and lower cost. As reported before, it is possible to reduce the amount of ion exchange resin required in treatment and thus the cost of the process significantly (Bryjak and Kabay, 2015; Blahusiak et al., 2015; Kabay and Bryjak, 2015).

Schematic of the experimental unit for hybrid system was shown in Figure 2.

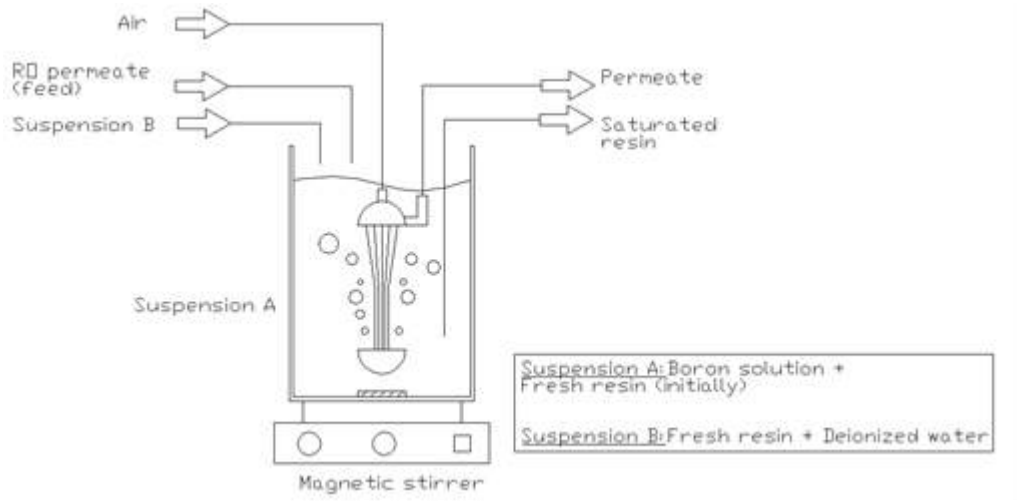


Fig.2. Schematic of adsorption-membrane filtration hybrid method (Guler, 2009)

Boron selective commercial chelating ion exchange resins Dowex XUS 43594 were employed in adsorption-membrane hybrid process.

Boron concentration in the product water of RO process was determined by a spectrophotometric Azomethine-H method. In case of column and hybrid studies, spectrophotometric curcumin method was applied. In Poland, inorganic species including boron in geothermal water were measured at an accredited laboratory using the inductively coupled plasma mass spectroscopy method (ICP-MS) while fluoride concentration was determined by a spectrophotometric method.

RESULTS AND DISCUSSION

Boric acid is a weak acid with a pKa value of 9.20. In seawater (at pH 8.20), boron greatly presents as molecular boric acid form. Therefore, the complete rejection of boric acid by ordinary RO membranes is difficult due to the small size of boric acid molecule that can diffuse through RO membranes. According to literature, a single-stage-RO desalination unit can decrease the boron concentration in seawater (4-5 mg/L) to about 1-2 mg/L in the permeate. It was also noted that even two-stage RO process run at normal conditions is not helpful for reducing boron concentration below 1 mg/L (Tomaszewska, Bodzek, 2013; Freger et al., 2015).

In Urla, Izmir, one-year SWRO operation was performed using a mini-pilot RO desalination unit with SW30-2540 membranes in order to monitor boron concentration in product water. As shown in Figure 3, boron concentration in seawater showed some seasonal variation during

one-year study. On the other hand, it was not possible to reduce boron concentration in product water below 1 mg/L (Guler, 2009).

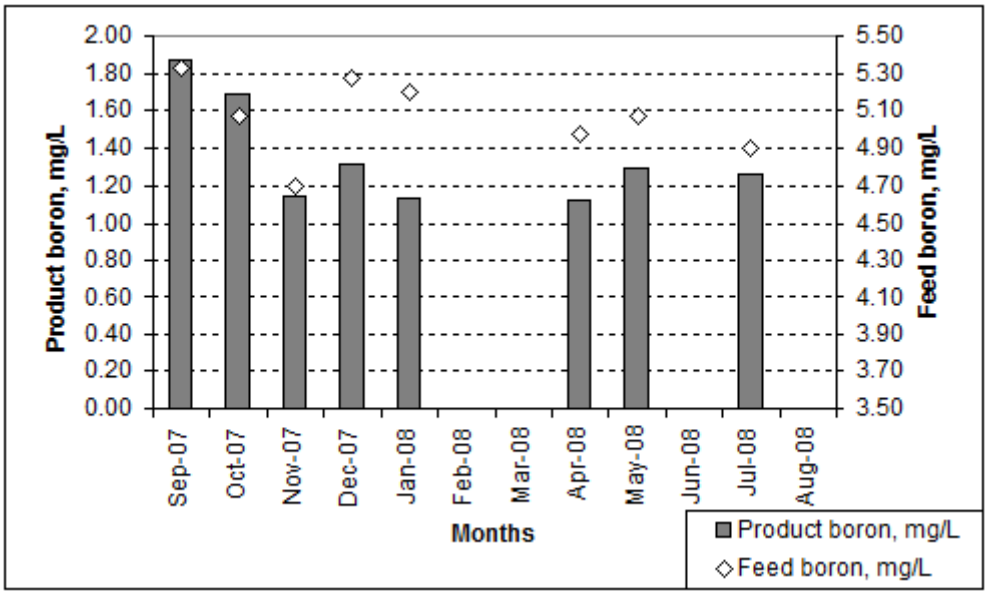


Figure 3. Changes in boron concentrations in seawater and its RO permeate during one year SWRO operation in Urla, Izmir (P:55 bar, pH: 7.0, membrane configuration: two paralleled membranes) (Guler, 2009)

On the other hand, it was reported that increasing pH of seawater to 10 enhanced rejection of boron by SWRO membranes to around 99%. Using a high pH during SWRO operation could be problematic due to precipitation of some insoluble compounds onto membranes. Therefore, increasing pH was suggested to use in double-pass operation at the second stage after removal of scaling multivalent ions in the first RO stage (Freger et al., 2015).

As an alternative approach, ion exchange process could be applied after RO process to remove residual boron in the RO permeate of seawater (Guler, 2009; Kabay et al., 2015).

For this, boron selective chelating ions exchange resins (Dowex XUS 43594) containing N-methyl-D-glucamine (NMDG) groups were employed (Figure 4).

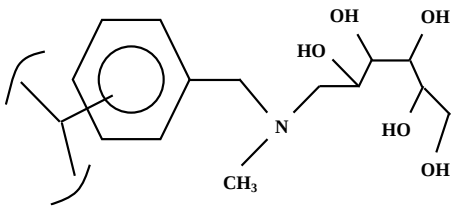


Fig. 4. The structure of boron selective chelating resin containing NMDG group (Reproduced from Marston *et al*. (2005) with the kind permission of M. Busch)

Further enhancement of boron removal from RO permeate of seawater was accomplished by using adsorption-membrane filtration hybrid process. A hollow fiber membrane module was

tested along with boron selective chelating resin Dowex XUS 43594 with a particle size of 20 μm. Almost a 100% of boron removal from RO permeate was obtained when the operating parameters were optimized (Guler, 2009; Kabay et al., 2015).

In the case of RO tests performed with geothermal water in Izmir, average boron rejection from geothermal water was nearly 54% at 12 bar of operating pressure for single membrane operation. The concentration of boron in the product water was above the permissible level of drinking water standard (Table 3).

Table 3. Average characteristics of RO permeate of geothermal water (Kabay et al., 2018)

P (Bar)	EC (μS/cm)	pH	TDS (mg/L)	Salinity (‰)	B (mg/L)
15	19.84	5.43	9.95	0.0	4.66

As shown in Figure 4, the pH of geothermal water affected the boron removal from geothermal water greatly during a pilot UF-RO operation performed in Poland.

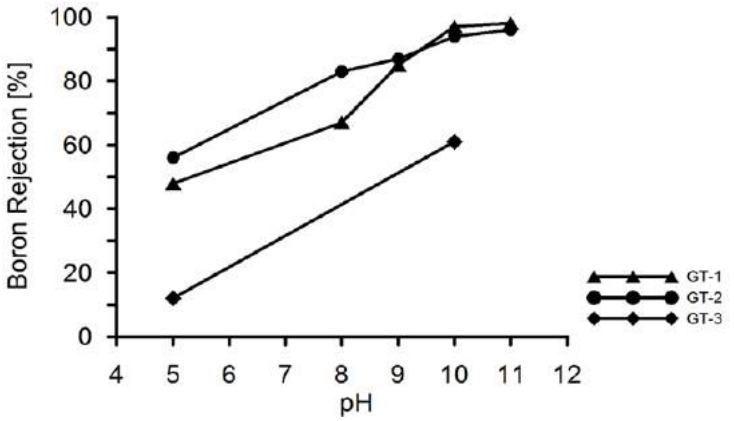


Fig.4. Effect of pH on boron rejection from geothermal water by sequential UF-RO process (Tomaszewska and Bodzek, 2013)

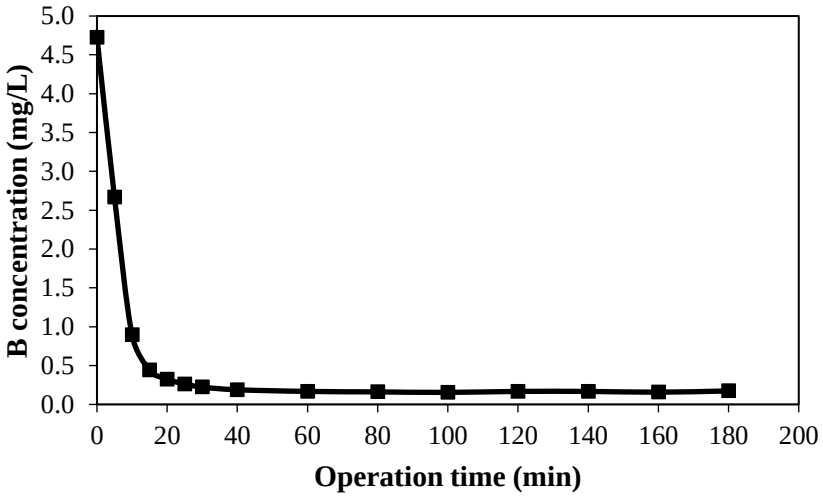


Fig.5. Removal of boron from RO permeate of geothermal water (Kabay, 2015).
(Resin concentration: 1.5 g/L, Rate of resin replacement: 6 mL/min)

Similarly, boron concentration in permeate of geothermal water was reduced to <1 mg/L at pH 10.5 by BW30-2540 membrane using a mini-pilot scale RO plant in Izmir (Kabay, 2015).

Adsorption-membrane filtration hybrid process was also useful for polishing RO permeate of geothermal water. As shown in Fig. 5, it was possible to reduce boron concentration below 1 mg/L by using hybrid method after RO process (Kabay, 2015).

In Poland, an eight-month period test using geothermal water (GT-1) was performed at a semi-production scale (for 1 m^3/h of desalinated water production). The boron concentration in geothermal water (feed water) was fluctuated from 6.83 to 9.45 mg/L in this period. During experiment, the feed water was acidified with a pH 5±0.4 to avoid membrane scaling and the process was carried out using RO module at 11 bar with a water recovery level of 75-78% and temperature of 30ºC. Boron concentration in permeate after first step of RO was in the range of 3.65 to 6.88 mg/L with a boron rejection ratio of about 48%. Relatively high rejections were obtained for the followings during the first stage of RO:

- 96-97% of conductivity rejection
- 94% of SiO_2 rejection
- 92% of fluoride rejection
- 84% of arsenic rejection

To bring the boron concentration below its maximum permissible level for irrigation water (1 mg/L), pH of the permeate after first step of RO was adjusted to about 10±0.5 and fed to second stage of RO filtration at 10 bar. The process yielded a water recovery level of about 75%. Boron concentration in permeate after second stage of RO met the quality requirements for boron and ranged from 0.16 to 0.44 mg/L with an average boron rejection of 96.83% (Tomaszewska and Bodzek, 2013).

CONCLUSIONS

There are many approaches for boron removal and recovery from water. It was reported that the cost of boron removal in desalination plants using RO and ion exchange processes changed between 0.1 and 3.2 cents (EUR)/m^3 depending on the level of boron in treated water. It was noted that cost of boron removal processes is still expensive and calls for further research efforts for producing high performance membranes and cheaper ion exchange resins.

ACKNOWLEDGEMENTS

N.Kabay would like to thank the Organizing Committee of the **BORON 2019** for the kind invitation to present this lecture. We would like to acknowledge TÜBİTAK (**Project No. 117M023**) and Polish National Centre for Research and Development (**Project No. POLTUR2/1/2017**) for the financial supports in the framework of bilateral research project on "*Integrated management of geothermal water: recovery of energy and water*".

We are grateful to our co-workers and students who contributed greatly to our research studies on "boron separation processes" in the past. We thank Izmir Geothermal Co. for the kind support for our projects.

REFERENCES

Bryjak, M., Kabay, N. Boron removal from water by sorption-membrane filtration hybrid process. In Boron Separation Processes (Eds. Kabay, N., Bryjak, M., Hilal, N.), pp.237-248, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.

Blahusiak, M., Schlosser, S., Kabay, N. Hybrid adsorption-microfiltration process with plug flow of microparticulate adsorbent for boron removal. In Boron Separation Processes (Eds. Kabay, N., Bryjak, M., Hilal, N.), pp. 339-354, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.

Bunani, S. Recovery of lithium and boron from geothermal water by bipolar membrane electrodialysis (BMED) and ultrapure water production using electrodeionization (EDI). PhD thesis, Ege University, 2017.

Duydu, Y., Başaran, N., Bolt, H.M. Risk assessment of borates in occupational settings. In Boron Separation Processes (Eds. Kabay, N., Bryjak, M., Hilal, N.), pp.65-105, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.

Freger, V., Shemer, H., Sagiv, A., Semiat, R. Boron removal using membranes. In Boron Separation Processes (Eds. Kabay, N., Bryjak, M., Hilal, N.), pp.199-217, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.

Guler, E. Desalination by reverse osmosis (RO) and boron removal from seawater reverse osmosis (SWRO) permeate, MS thesis, Ege University, 2009.

Ipek, I.Y., Guler, E., Kabay, N., Yüksel, M. Removal of boron from water by ion exchange and hybrid processes. In Ion Exchange and Solvent Extraction-A series of advances, Vol. 22 (Eds. SenGupta, A., Moyer, B.A), CRC press, NY, pp. 33-63, 2016.

Ipekçi, D. Separation of boron and lithium from aqueous solutions by bipolar membrane electrodialysis (BMED), MS thesis, Ege University, 2019.

Kabay, N., Bryjak, M. Boron removal from seawater using reverse osmosis integrated processses. In Boron Separation Processes (Eds. Kabay, N., Bryjak, M., Hilal, N.), pp.219-235, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.

Kabay, N. Boron removal from geothermal water using membrane processes. In Boron Separation Processes (Eds. Kabay, N., Bryjak, M., Hilal, N.), pp.267-283, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.

Kabay, N., Bryjak, M., Hilal, N. (Eds). Boron Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.

Kabay N., Yanar Sözal P., Yavuz E. , Yüksel M., Yüksel Ü. Treatment of geothermal waters for industrial and agricultural purposes, In Geothermal Water Management (Eds. Bundschuh J., Tomaszewska B.), CRC Press, Croydon, pp.113-133, 2018.

Kot, F.S. Boron in the environment. In Boron Separation Processes (Eds. Kabay, N., Bryjak, M., Hilal, N.), pp.1-33, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.

Marston, C., Busch, M., Prabhakaran, S. A boron selective resin for seawater desalination. Paper for presentation at European desalination society conference on desalination and environment 2005, Santa Margherita Ligure (Italy).

Recepoğlu, Y.K. A comparative study for removal of boron by chelating adsorbents containing N-methyl-D-glucamine group and separation of lithium by λ-MnO_2 from geothermal waters, MS thesis, Ege University, 2017.

Tomaszewska B., Bodzek M., Desalination of geothermal waters using a hybrid UF-RO process. Part I: Boron removal in pilot-scale tests. Desalination 319, 99-106, 2013.

Tomaszewska B., Evaluation of the possibility of efficient use of cooled thermal waters as drinking water and for household purposes. PAS MEERI Ed. No. 190, ISBN 978-83-62922-44-4, p. 96, 2014.

Yoshizuka, K., Nishihama, S. Separation and recovery of boron from various resources using chelate adsorbents. In Boron Separation Processes (Eds. Kabay, N., Bryjak, M., Hilal, N.), pp.131-146, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2015.

Mikrobiyal Tuzsuzlaştırma Hücresi Kullanılarak Sulardan Bor Giderimi ve Enerji Üretimi

Gören A.Y.[1], Ökten H.E.[2]

[1] İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü (yagmurgoren@iyte.edu.tr)

[2] İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü (haticeokten@iyte.edu.tr)

ÖZET

Küresel ölçekte evsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerde su ve enerji talebi, nüfusa bağlı olarak önemli ölçüde artmıştır. Sürdürülebilir kalkınma, doğal kaynakların sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesini, yenilenebilir enerjinin kullanımını ve suyun tekrar kullanılmasını gerektirir. Jeotermal su kaynakları da, şu anda Türkiye'de ve dünyada önem kazanmakta olan, önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Ancak, jeotermal su kaynaklarındaki bor içeriği deniz suyu ve acı sudan daha fazla olduğu için ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Dahası, jeotermal sulardaki bor içeriği, bitkiler ve toprak üzerindeki ciddi olumsuz etkileri nedeniyle kritik bir konu oluşturmaktadır. Çünkü jeotermal sular genellikle kuyu testlerinden sonra veya düzenli çalışma sırasında tarım alanlarına deşarj edilebilmektedir. Bununla birlikte jeotermal sulardaki tuzluluğa sebep olan iyonlar boru hatlarında birikime ve korozyona sebep olmaktadırlar. Filtrasyon ile birleştirilmiş adsorpsiyon veya ileri oksidasyon işlemleri tipik olarak jeotermal sulardan bor giderimi için kullanılmaktadır. Ancak, bu yöntemlerdeki zorluklar araştırmacıları jeotermal sulardan bor giderilmesi için yeni yöntemler aramaya yöneltmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada, mikrobiyal tuzsuzlaştırma hücresi (MTH) kullanılarak sulardan bor giderimi araştırılmıştır. Aynı zamanda MTH ile bor giderimi sağlanırken eş zamanlı olarak organik kirletici giderimi ve enerji üretimi de gerçekleştirilmiştir.

ABSTRACT

Water and energy need for for domestic, industrial and agricultural activities has increased with population in global scale. Sustainable development implies sustainable management of natural resources, use of renewable energy options and reuse of wastewater. Geothermal water is a prominent renewable energy option that is being exploited globally and nationally. However, geothermal water sources in Turkey are very high in boron concentration, higher than seawater and brackish water. In such cases, where geothermal water is discharged to surrounding areas following well tests or during regular operation, boron concentration in water has detrimental effects on vegetation. Furthermore, accumulation in soil may prolong the unfavorable effects of boron. Generally filtration coupled with adsorption, advanced oxidation processes or membrane technologies are used for boron removal from waters. However there is still need for more energy efficient and cost effective treatment technologies. In this study, we investigated a promising new process called microbial desalination to remove boron from aqueous solutions. We built a lab scale microbial desalination cell and ran experiments to simultaneously remove boron and produce energy.

GİRİŞ

Doğal kaynakların ve öncelikli olarak enerji kaynaklarının sürdürülebilir yönetimi ve yenilenebilir enerji kaynaklarının payının artırılması, küresel ısınmaya karşı mücadele çağında Avrupa Birliği Üye Devletleri'nin hedefidir. Bu hedefler kuşkusuz çevreci bakış açısı ile uyum içerisinde olmalıdır. Jeotermal enerji, bu konuda önemli role sahip olan alanlardan biridir. ABD, İsveç, Çin, Türkiye ve Japonya, dünya kullanımının % 55'ini oluşturarak, en büyük yıllık

jeotermal enerji kullanımına sahip beş ülke olarak belirtilmektedir. Türkiye, yaklaşık 31.500 MWh'lık yüksek jeotermal enerji kapasitesine sahiptir ve bu enerjinin yaklaşık % 77,9'u Anadolu'nun batı kısmında yer almaktadır (Aydın-Germencik, Denizli-Kızıldere, Çanakkale-Tuzla) [Mertoğlu vd., 2015]. Ayrıca, Türkiye'nin jeotermal kapasite potansiyeli ile ilgili güncellenmiş hesaplamalar 60.000 MWh jeotermal ısı potansiyelinde yoğunlaşmıştır [Melikoğlu, 2017]. Son 25 yılda Türkiye'nin enerji tüketimi, ekonomik büyüme ve nüfus artışına paralel olarak artış göstermiştir. Aynı süreçte jeotermal kaynakların kullanımı da artırmıştır. Bununla birlikte ülkemizde jeotermal kaynakların potansiyel çevresel etkileri irdelenmeye başlanmıştır. Jeotermal enerji kaynaklarının pratik olarak sınırsız ve yenilenebilir olması, değişen iklim ve hava koşullarından bağımsızlığı, net avantajlar sunmaktadır. Ancak, elektrik üretimi, balneolojik kullanım, soğutma, ısı pompaları, tarımsal kurutma, su ürünleri göleti ısıtma, ilçe ve sera ısıtması gibi çeşitli kullanımlar için değerlendirilebilecek jeotermal kaynaklar, doğal çevrenin diğer unsurlarına da saygı gösterir nitelikte olmak zorundadır [Gude, 2016]. Bu özellikle, harcanan ve atık teşkil eden jeotermal suların etkin bir biçimde yönetilmesi ile ilgilidir.

Jeotermal sular; hidrojeotermal özelliklerine, kaynakta yer alan kayaçların özelliklerine, kaynakların oluşma derinliğine ve su kaynağının yerine bağlı olarak çeşitli fiziko-kimyasal parametrelerle karakterize edilebilmektedir. Jeotermal sular genellikle SiO_2, B, As, NH_3, K^+, Na^+, Li^+, Cs^+, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+} ve HCO^{-3}, Cl^-, Br^-, F^-,I^-, SO_4^{2-},CO_3^{2-} gibi yüksüz ve/veya iyonik türlerden oluşmaktadır. Literatür taraması sonucunda elde edilen veriler kullanılarak, Türkiye'de ki jeotermal su kaynaklarının kimyasal kompozisyonu **Tablo 1**.'de gösterilmektedir [Baba ve Sözbilir, 2012]. Bu parametreler, jeotermal su arıtımında kullanılacak arıtma teknolojisinin seçilmesinde ve jeotermal su kaynağının hangi amaçlar doğrultusunda kullanılacağı konusunda büyük önem taşımaktadır. Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda, jeotermal suların bor içeriği üzerinde çalışılması gereken önemli bir konu haline gelmektedir.

Doğada bor, element halinde düşük derişimlerde oldukça yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Borun doğal kaynakları arasında bor içeren kayaçlar, borat ve borosilikat içeren topraklar ve volkanik kayaçlar yer almaktadır. Borun doğal kaynaklarına ek olarak bor içeren endüstriyel üretimler; deterjan üretimi, cam üretimi, kozmetikler, gübreler, alev geciktiriciler ve boyarmadde üretimi de borun antropojenik kaynaklarını oluşturmaktadırlar [Kartikaningsih vd., 20165]. Jeotermal sularda bor genellikle borik asit (H_3BO_3) ve tetrahidroksoborat iyonu ($B(OH)_4^-$) formunda bulunmaktadır [Yılmaz vd., 2008]. Düşük pH değerlerinde H_3BO_3 baskın tür iken, yüksek pH değerlerinde bor ağırlıklı olarak $B(OH)_4^-$ iyonu formunda bulunmaktadır [Barth, 2000]. Deniz suyu ve acı sudaki bor derişimleri ile kıyaslandığında jeotermal sularda bor derişimi oldukça yüksektir. Bu durum jeotermal sularda bor kirliliği üzerine ciddi çalışmalar yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bor içeren jeotermal sular çoğunlukla kuyu testleri sonrasında direkt olarak tarım arazilerine deşarj edilmekte, işletme sırasında da kaçaklar olabilmektedir. Yüksek derişimlerde bor içeriğine sahip suların tarımsal alanlara ulaşımı sonucunda toprakta aşırı miktarda bor birikimi meydana gelmekte ve toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ciddi anlamda zarar görmektedir. Ayrıca, tarımsal arazilere deşarj edilen bor içerikli jeotermal sular topraktan süzülerek yer altı sularına karışmakta ve Pb, Cu, Cd, Ni, Co gibi ağır metaller ile reaksiyona girip daha toksik karmaşık yapıların oluşmasına neden olmaktadırlar. Sonuç olarak, borun yeraltı suları, yerüstü su kaynakları, su hayatı ve bitkiler üzerinde ciddi etkileri bulunmaktadır [Gude, 2016]. Jeotermal suların sulama amacı ile kullanıldığı tarım arazilerinde, bor derişimine bağlı olarak bitkiler için faydalı veya toksik bir etki oluşturabilmektedir. Örneğin, bitkilerde bor eksikliği; büyümede yavaşlığa, verim kaybına ve ölüme neden olabilmektedir [Yılmaz vd., 2008]. Şiş ve renksiz kök uçları, kuruma, şekil bozukluğu, kalınlaşma ve yaprakların lekelenmesi gibi bazı belirtiler genellikle bitkide bor eksikliği ile ilişkilendirilmektedir [Gemici ve Tarcan, 2002]. Bor bitki büyümesi için gerekli bir besin maddesi olmasına rağmen, bitkilerin tolerans değerlerine bağlı olarak bor hemen

hemen tüm bitkilerde toksik etki gösterebilmektedir. Bitki türlerine göre sulama suyunda izin verilebilecek maksimum bor derşimleri bitkinin tolerans seviyesine bağlı olarak farklı değerler almaktadır. Örneğin; böğürtlen ve limon bahçeleri için 0,5 mg/L' den daha düşük; ceviz, erik, armut ve elma için 1 mg/L; ayçiçeği, patates, pamuk ve domates için 2 mg/L; kuşkonmaz, palmiye, fasulye ve soğan için 4 mg/L bor derişimlerine izin verilmektedir [Yılmaz vd., 2008; Hilal vd., 2011].
Ayrıca, borun toksisitesi üzerine yapılan araştırmalar, yüksek maruziyet seviyelerinin hem insanlar hem de hayvanlar üzerinde olumsuz etkilere neden olabileceğini ortaya koymuştur. Yüksek derişimlerde bor içeren suların ve bitkilerin tüketilmesi mide bulantısı, uyuşukluk, ishal, kusma, dermatit, çocuklarda fiziksel sorunlara ve gebelikte düşük yapma gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır [Bryjak vd., 2008; Nielsen, 2002]. Bu nedenle, Dünya Sağlık Örgütü ve Avrupa Birliği tarafından içme sularında izin verilen maksimum bor derişimi sırası ile 2,4 mg/L ve 1 mg/L olarak belirlenmiştir [WHO, 1998; EC, 1998]. Ülkemizde ise, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliğine göre içme sularında izin verilen maksimum bor derişimi 1 mg/L dir [Turkish Ministry of Health, 2013].

Tablo 1. Jeotermal suların kimyasal kompozisyonu.

Bölge	**Derişim (mg/L)**									
	Na	*K*	*Ca*	*Mg*	*Cl*	*SO_4*	*HCO_3*	*As*	*B*	*Li*
Tuzla Yarımadası	5893	1979	2636	75.2	58,22	201	134	0,136	32	-
Dikili-Bergama	598	16,7	45,38	10,6	105	295	1523	0,69	4,21	0,37
Bigadiç	706,4	74	8,4	11,7	206,7	381,5	1051,6	1,266	8,896	1,501
Simav	600	61	2	1	73	483	425	1.02	5,4	1
Gediz	231,5	15,9	2,8	192,3	60	276	1477	0,005	18,71	1,229
Büyük Menderes	1260	105	6	1	250	150	2900	-	51,1	-
Seferihisar	11468	469	1383	835	19,88	2865	140	0,024	4,237	0,333

Borun çevre ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerinden dolayı, su ve atık sulardan bor giderimi için kimyasal çöktürme, filtrasyon, adsorpsiyon, membran teknolojileri, biyolojik prosesler, elektrokoagülasyon ve elektro-diyaliz gibi bir çok arıtma yöntemi geliştirilmiştir [Yılmaz vd., 2008; Öztürk ve Kavak, 2005; Yılmaz vd., 2007a; Yılmaz vd., 2007b; Banasiak ve Schafer, 2002; Dominguez-Tagle vd., 2011]. Mikrobiyal yakıt hücreleri ve mikrobiyal tuzsuzlaştırma hücreleri son zamanlarda dikkat çekmeye başlayan arıtma yöntemleri arasında yer almaktadır. Ancak, yukarıda bahsedilen bor arıtma teknolojilerinin uygulanması sırasında kimyasal çamur oluşumu, yüksek işletme ve kurulum maliyeti, ikincil atıkların oluşması ve kimyasal sarfiyatı gibi birçok problem ile karşılaşılmaktadır. Dolayısı ile bütün bu olumsuzlukların ortadan kaldırılabilmesi için ekonomik ve çevre dostu bor giderim teknolojilerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Literatürden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, bu çalışmada mikrobiyal tuzsuzlaştırma hücresi (MTH) sistemi kullanılarak sulardan bor giderimi üzerine odaklanılmıştır. Ayrıca, literatürde MTH kullanılarak suların arıtımı ile ilgili sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Bu da üzerinde çalışmakta olduğumuz konuyu oldukça değerli bir noktaya taşımaktadır. Bu çalışma kapsamında bir lab ölçekli MTH tasarlanmış ve işletilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında kesikli modda çalıştırılan MTH için bor ve KOİ giderimi çalışmaları açık devre durumunda gerçekleştirilmiştir.

YÖNTEMLER

MTH sistem kurulumu ve işletimi

Bu çalışmada, sulardan bor giderimi amacı ile pleksiglas malzeme kullanılarak MTH kurulumu gerçekleştirilmiştir. Reaktör, elektrotlar arasında en küçük mesafe sağlanacak şekilde boyutları (15 cm × 6 cm × 6 cm) olmak üzere 3 ayrı bölmeden oluşmaktadır. Anot bölmesi ve ortada yer alacak tuzsuzlaştırma bölmesi birbirinden anyon değiştirici membran (ADM) kullanılarak ayrılırken, katot bölmesi de katyon değiştirici membran (KDM) ile tuzsuzlaştırma bölmesinden ayrılmıştır. Karbon grafit malzemeden yapılmış anot ve katot elektrotlar (6 cm x 6 cm) kullanılmıştır. Bölmeler paslanmaz çelik civatalar kullanılarak hava sızdırmayacak şekilde sıkıştırılmıştır. Ayrıca, elektrotların gerekli bölmelere yerleşiminin yapılabilmesi, örnekleme, sürekli akışın sağlanabilmesi ve bölmelerin arıtım sonrasında tahliye edilmesini sağlamak amacı ile her bölmede ayrı ayrı noktalar tasarlanmıştır. Kurulan bu reaktör tasarımı ile sistemde hem kesikli hem de sürekli modlarda çalışılabilmektedir. Enerji üretimi için gerekli olan, anot ve katot elektrotlar arasındaki bağlantı ise bakır tel kullanılarak sağlanmaktadır.

Anot hücresindeki anot çözeltisi, PAKMAYA atık su arıtma tesisinden gelen anaerobik aktif çamur ve organik besin kaynağı olarak birincil temizleme tankındaki endüstriyel atık suyu içermektedir. Deneyde kullanılan endüstriyel atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 9280 mg/L, pH 7.91, TKN 413.75 mg/L, NH4-N 199.75 mg/L ve renk 1515 Pt-Co olarak ölçülmüştür. MTH'nin mevcut enerji üretini ve tuzsuzlaştırma performansını arttırmak için anot hücresinde katot çözeltisi olarak 0,1 M'lık fosfat tamponu kullanlmıştır. Tuzsuzlaştırma hücresi ise borik asit (H_3BO_3, Sigam-Aldrich) kullanılarak hazırlanan sentetik bor çözeltisi ile beslenmiştir ve çözelti pH değeri 0,1 M sodyum hidroksit (NaOH, Merck-Millipore) kullanılarak 9,5'e ayarlanmıştır. MTH kesikli modda 12 gün boyunca 50 ºC sıcaklıkta işletime alınmıştır. Anot, tuzsuzlaştırma ve katot çözeltilerinden belirlenen zaman aralıklarında örnekler alınmıştır.

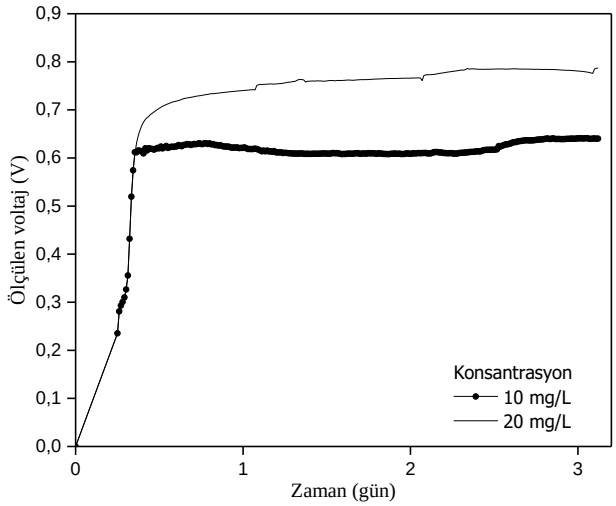
Analitik metotlar

MTH'nin açık devre voltajı, bir veri kayıt sistemi (UNI-T, UT71C Dijital Multimetre) kullanılarak her 15 dakikada bir kaydedilmiştir. İşletme sırasında, pH değeri günlük olarak pH metre (Mettler Toledo, SevenCompactTM) ile ölçülmüştür. KOİ değeri, anotta ve alınan numune 0.45 µm membrandan süzüldükten sonra süzüntü suyunda, standart yöntemlere göre titrimetrik metot kullanılarak ölçülmüştür [APHA, 2017]. Belirtilen çalışma sürelerinde bor konsantrasyonunu analiz etmek için indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES, AGILENT 5110) kullanılmıştır. Tüm analizler üç tekrarlı ölçümlerle yapılmıştır ve ortalama veriler kaydedilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

MTH enerji üretimi

Yapılan ön çalışmalar, MTH'nin sabit bir voltaj değerine ulaştıktan sonra 12 gün boyunca voltaj değerinin değişmediğini göstermiştir. Bu nedenle, MTH'nde açık devre voltajı farklı bor konsantrasyonlarında diğer işletme şartları (elektrot yüzey alanı, anot ve katot çözeltisi) sabit tutularak 12 gün boyunca incelenmiştir. Sistemden elde edilen en yüksek voltaj değeri 10 mg/L ve 20 mg/L bor konsantrasyonlarında sırası ile 640 mV ve 787 mV olarak ölçülmüştür (**Şekil 1**). **Şekil 1**'de görüldüğü gibi artan bor konsantrasyonu ile birlikte üretilen voltaj da artmaktadır. İki farklı bor konsantrasyonu için ölçülen voltaj değerleri yaklaşık 1 günün sonunda sabit bir değere ulaşmıştır.



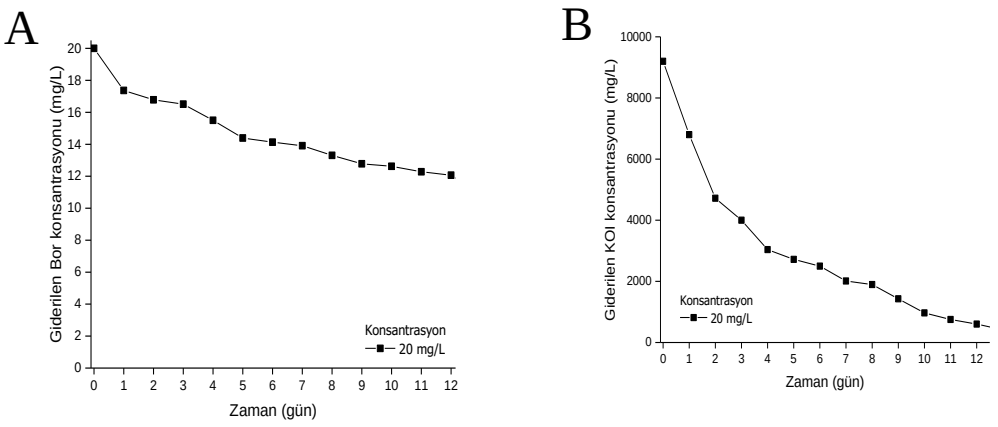
Şekil 1: MTH açık devre voltajı.

Literatürde, MTH teknolojisi ile petrol rafinerisi atıksuyu kullanılarak enerji üretimi ve eş zamanlı olarak deniz suyunun tuzsuzlaştırılması çalışılmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış NaCl çözeltisi ve gerçek deniz suyu kullanıldığı durumlarda sistemin açık devre voltajı ölçülmüştür [Surajbhan vd., 2017]. Sırası ile 5g/L NaCl, 20 g/L NaCl ve deniz suyu kullanıldığında ölçülen voltaj değerleri 724 mV, 738 mV ve 827 mV olarak bulunmuştur. Çalışmamızdan elde ettiğimiz bulgular literatür ile uyum içindedir.

Ayrıca, MTH'nde yürütülecek olan bir deney setinin 12 gün sürmesi ve elimizde tek bir MTH olması nedeni ile ilk aşamada 20 mg/L bor konsantrasyonunun belirlendiği deney seti bitirilmiştir. Daha sonra, 10 mg/L bor konsantrasyonunun denendiği deney setine başlanmıştır ve deneyler hala devam etmektedir. Bu nedenle **Şekil 1**'de görüldüğü gibi 2 farklı konsantrasyonda elde edilen voltaj değerinin doğru bir şekilde kıyaslanabilmesi adına grafikte 3 günlük voltaj değerleri verilmiştir. Aynı zamanda 5 mg/L bor konsantrasyonunun belirlendiği bir deney seti daha işletime alınacaktır.

Bor ve KOİ giderimi

MTH'nin 20 mg/L, 10 mg/L ve 5 mg/L bor konsantrasyonlarında diğer işletme parametrelerinin sabit olduğu şartlarda bor ve KOİ giderim performansı incelenmiştir. **Şekil 2A**'da 20 mg/L bor konsantrasyonunda işletilen MTH'nin bor giderim miktarları gösterilmiştir.



Şekil 2: MTH'de elde edilen çıkış bor (A) ve KOİ (B) konsantrasyonları.

12 günün sonunda bor konsantrasyonu 20 mg/L'den 11 mg/L'ye düşürülmüştür. Benzer şekilde 12 günün sonunda başlangıç bor konsantrasyonu 10 mg/L'den 6 mg/L'ye düşürülmüştür.5 mg/L giriş bor konsantrasyonu için kesikli deneyler hala devam etmektedir. Kesikli modda optimum koşullarda çalışan MTH'de elde edilen bor giderimi %45 olarak bulunmuştur. Elde edilen ön çalışma niteliğindeki bu veriler MTH'nin kesikli beslemeli modda işletime alındığında daha yüksek bor giderim verimlerine ulaşacağını göstermektedir. MTH belirlenen diğer konantrasyonlar için kesikli modda işletildikten sonra beslemeli çalışma moduna geçilecektir.

MTH'nde bor giderimi ile birlikte, mikroorganizma kültürünün besin kaynağı olarak kullanılan endüstriyel atıksudan organik madde giderimde gerçekleştirilmiştir. Deney başlangıcında 9200 mg/L olarak belirlenen KOİ değeri 12 günün sonunda 415 mg/L olarak ölçülmüştür. 12 günün sonunda 95,49% organik madde giderimi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar MTH'nin hem bor gideriminde hem de organik madde gideriminde oldukça etkin bir atıksu arıtma yöntemi olduğunu göstermiştir. Çalışmanın ilerleyen safhalarında farklı organik kirletici yüklerinde MTH'nin organik madde giderim performansı ayrıca incelenecektir.

SONUÇLAR

Bu çalışma MTH arıtma teknolojisinin enerji üretimi, bor ve KOİ gideriminde etkili bir arıtma teknolojisi olduğunu ortaya koymuştur. Yüksek bor konsantrasyonların da enerji üretiminin arttığı gözlenmiştir. Giriş bor konsantrayonun 20 mg/L olduğu durumda sistemden elde edilen en yüksek voltaj değeri 787 mV iken 10 mg/L bor konsantrasyonunda bu değer 640 mV olarak ölçülmüştür. Bor ve KOİ giderim verimi ise yaklaşık olarak sırası ile %45 ve 95,49% olarak bulunmuştur.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

American Public Health Association Manual (APHA), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Parts 4000-6000, 2017.

Baba A., Sözbilir H., Source of arsenic based on geological and hydrogeochemical properties of geothermal systems in Western Turkey, Chemical Geology, 334, 364–377, 2012.

Banasiak L.J., Schafer I., Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter, J. Membrane Sci., 334, 101–109, 2009.

Barth S., Utilization of boron as a critical parameter in water quality for thermal and mineral water resources in SW German and N Switzerland, Environ. Geol., 40, 1-2, 2000.

Bryjak M., Wolska J., Kabay N., Removal of boron from seawater by adsorption-membrane hybrid process: implementations and challenges, Desalination, 223, 57-62, 2008.

Dominguez-Tagle C., Romero-Ternero V.J., Delgado-Tores A.M., Boron removal efficiency in small seawater reverses osmosis systems, Desalination, 265, 43–48, 2011.

European Communities (EC), Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, Official Journal of the European Communities, 330, 32-54, 1998.

Gemici Ü., Tarcan G., Distribution of boron in thermal waters of western Anatolia, Turkey, and examples of their environmental impacts, Environ. Geol., 1-8, 2002.

Gude V.G., Geothermal source potential for water desalination–current status and future perspective, Renew. Sust. Energ. Rev., 57, 1038–1065, 2016.

Hilal N., Kim G.J., Somerfield C., Boron removal from saline water: a comprehensive review, Desalination, 273, 23–35, 2011.

Kartikaningsih D., Shih Y.J., Huang Y.H., Boron removal from boric acid wastewater by electrocoagulation using aluminum as sacrificial anode, Sustainable Environment Research, 1-6, 2016.

Melikoğlu M., Geothermal energy in Turkey and around the World: A review of the literature and an analysis based on Turkey's Vision 2023 energy targets, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 76, 485–492, 2017.

Mertoglu O., Simsek Ş., Başarır N., Geothermal Country Update Report of Turkey (2010-2015), Proceedings World Geothermal Congress 2015, Melbourne, Australia.

Nielsen F.H., The nutritional importance and pharmacological potential of boron for higher animals and human, Springer, 37-49, 2002.

Öztürk N., Kavak D., Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: batch and column studies, J. Hazard. Mater., 127, 81–88, 2005.

Surajbhan S., Ibrahim M.A.R., Heyang Y., Zhen H., Bioelectricity generation from treatment of petroleum refinery wastewater with simultaneous seawater desalination in microbial desalination cells, Energy Conversion and Management, 141, 101–107, 2017.

Turkish Ministry of Health Regulation Concerning Water Intended for Human Consumption, Revision 2013, of Official News Paper no. 28580, Turkish Ministry of Health, Ankara, Turkey, 2013.

World Health Organization (WHO), Environmental health criteria 204*: Boron*, 1998.

Yılmaz A. E., Boncukoğlu R., Kocakerim M.M., Yılmaz M.T., Paluluoğlu C., Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, 153, 146-151, 2008.

Yılmaz A.E., Boncukoğlu R., Kocakerim M.M., An empirical model for parameters affecting energy consumption in boron removal from boron-containing wastewaters by electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, 144, 101-107, 2007a.

Yılmaz, A.E., Boncukcuoglu, R., Kocakerim, M.M., A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution, J. Hazard. Mater. 149, 475–481, 2007b.

Adsorption of Hexavalent Chromium from an aqueous phase by chemically modified composite material containing boron

Asim OLGUN[1], Ali KARA[2], Pelin SEVİNÇ[3]

[1]Bursa Uludağ University, Faculty of Arts&Science, Department of Chemistry, Bursa

(e-mail: asimolgun@uludag.edu.tr)

[2]Bursa Uludağ University, Faculty of Arts&Science, Department of Chemistry, Bursa

(e-mail: alikara@uludag..edu.tr)

[3]Bursa Uludağ University, Faculty of Arts&Science, Department of Chemistry, Bursa

(e-mail: plnsvnc@gmail.com)

ABSTRACT

Boron waste and Modified boron waste (MBW) were used to remove $Cr^{6+}$from aqueous solutions by using batch method. The chemical functional groups and morphology of the MBW were characterized by the Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electronic microscopy. The factors affecting the adsorption performance, such as the amount of adsorbent (0.05−2 g), the initial concentration of ions (10−50 $mg \cdot L^{-1}$) and pH (2−7) were studied. The result showed that the lower pH value was found to favor the adsorption. The isotherms fitted well with Langmuir isotherm model. Modification of boron waste provides additional adsorption sites due to functional groups coated around fine particles of boron waste.

INTRODUCTION

Contamination of water resources by various contaminants such as heavy metals and their separation from aqueous solutions is one of the most important problems in our century. Among various existing heavy metals in the aqueous solutions, chromium(VI), due to oxidative properties, has the highest destructive effect on the environment.[2] Chromium (VI) impurities in water result from the wood preservatives, leather tanning, textiles,
rubbers, and artificial fertilizers. Several methods such as membrane filtration, liquid extraction, electrolysis, ion exchange, reverse osmosis, and adsorption have been used for the removal of Chromium (VI) from aqueous solutions [3]. Among them, adsorption technique has found many applications due to relatively low-cost process, easy operation and high removal efficiency [4, 5].
In recent years, a number of efforts have been done by our research groups to remove heavy metal impurities from aqueous solutions using waste materials containing boron. Studies showed that the waste materials from boron enrichment processes have high potential for the removal of heavy metals from aqueous solution [6-7]. The objective of this study was to improve the adsorption capacity of waste material (BW) from boron ores enrichments plant trough chemical modification with Poly(ethylene glycol dimethacrylate-*n*-vinyl imidazole). The effects of pH, initial Cr (VI) concentration, and adsorbent dosage on the adsorption were investigated subsequently.

METHODS

Waste materials (BW) used in this study was supplied from Etibor (Bigadiç Balıkesir, Turkey). It was dried at 40 °C, grounded and sieved (−53μm) and used as adsorbent. The method of chemical modification was described by A. Kara et al.[1]. Chemical compositions of BW sample were determined by using XRF spectrometer (Spectro X-Lab) and inductively coupled plasma spectrophotometer (Perkin Elmer Optima 4300 DW). The chemical structure and phases

of BW were determined byan X-ray diffractogram using a Rigaku miniflex diffractometer with Cu Kα radiation over a range (2θ) of to 70° scannining at 30 kV and 15 mA. The details of the chemical compositions and XRD patterns of BW are given in Table 1 and Fig. 1 respectively.

Table 1. Chemical compositions of BW

Oxide	**Wt. %**
SiO_2	14,68
Al_2O_3	0,334
Fe_2O_3	0,136
CaO	12,551
MgO	9,57
SO_3	15,135
Na_2O	8,135
K_2O	0,031
B_2O_3	17,60

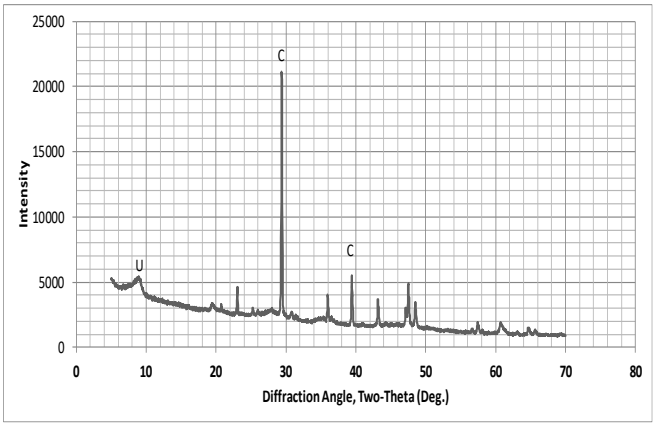


Fig. 1. XRD patterns of BW. U (ulexite), C (calcite)

All reagents were of analytical-reagent grade and were used as supplied. The $K_2Cr_2O_7$ stock solutions were prepared at a concentration of 500 mg/L, and the experimental solutions were obtained by diluting the stock solution with Milli-Q water. Batch experiments were carried out in 50 mL flasks at 298 K in an isothermal shaker with a mixing speed of 130 rpm. Adsorption capacity of BW and MBW was determined with respect to initial dye concentration, pH and adsorbent dosage.

The chromium content of the samples was analyzed by complexing with diphenylcarbazide and measuring the absorbance at maximum wavelength of 540 nm using a UV-visible spectrophotometer. The structure of the BW and MBW was determined by Fourier-transform infrared spectroscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

The variation of chromium adsorption on the over broad range of pH was studied. It was found that the adsorption is lower at pH higher than 7 and then is increased to higher values at pH lower than 7. More significant enhancement in the adsorption of hexavalent chromium ions is reached at pH 2. It is well known that dissolution of $K_2Cr_2O_7$ release $HCrO_4^-, CrO_4^{2-}, Cr_2O_7^{2-}$ ions.The adsorption of these negatively charged ions onto an adsorbed surface is influenced by the surface charge on the adsorbent. At lower pH value more protons will be available to protonate the adsorbent surface, thereby increasing the electrostatic attractions.

The optimal adsorbent dosage 0.05 g and the optimal time 120 min were used to adsorb different initial concentrations of hexavalent chromium ions. Figure 2 shows the effect of initial chromium solution concentration on the removal efficiency of hexavalent chromium from aqueous solutions. It was observed that the adsorption capacity of BW increases with the increase of initial metal ion concentration.

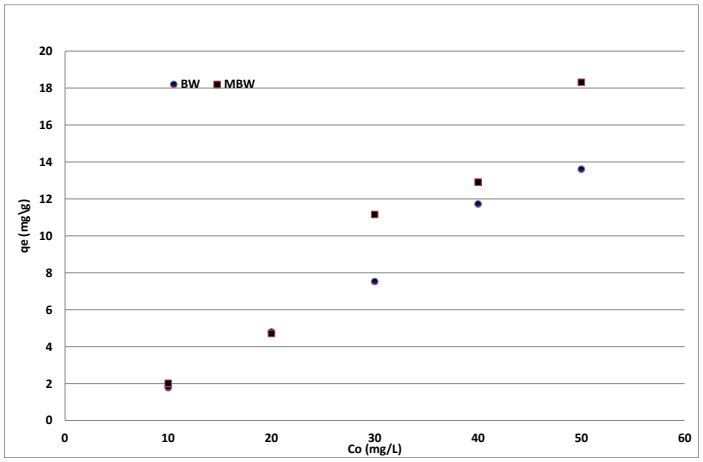


Fig. 2 The effect of initial chromium concentration on the adsorption capacity of BW and MBW.

The effect of adsorbent dosage on the adsorption capacity of BW and MBW is seen in Fig. 3. The percent adsorption of hexavalent chromium ions onto BW increases from 23 to 48 with the increasing content of BW. Chemical modification resulted in a significant improvement on the

adsorption capacity of BW. In comparison with BW, chemical modification creates additional adsorption sites and contact area that result enhance adsorption capacity of BW.

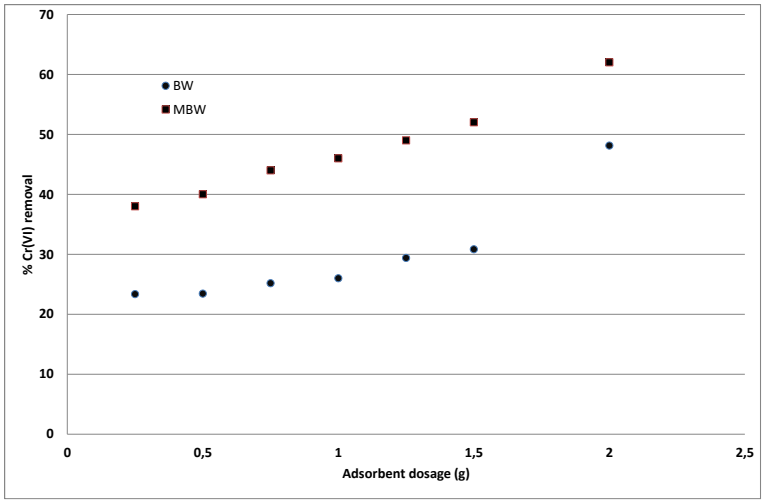


Fig. 3 The effect of adsorbent dosage on the adsorption capacity of BW and MBW.

FT-IR spectra of the BW and MBW are shown in Fig. 4. Several characteristic peaks of MBW can be observed,, confirming the successful modication of BW. In detail, C=O (1717 cm^{-1}) stretching vibrations were observed. The stretching vibration of hydrogen-bonded hydroxyl groups at 3413 cm^{-1} disappeared in BW. The adsorption isotherm fits well to the Langmuir isotherm model indicating monolayer adsorption on the MBW surface (Fig. 5)

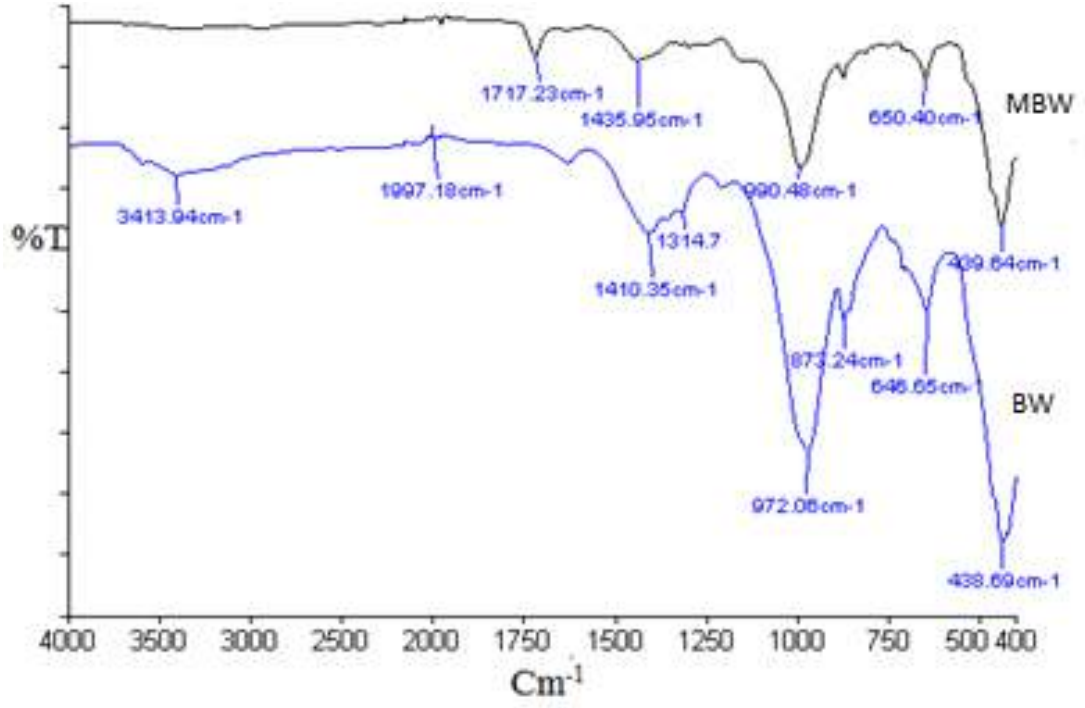


Fig. 4 FTIR spectrum of BW and MBW.

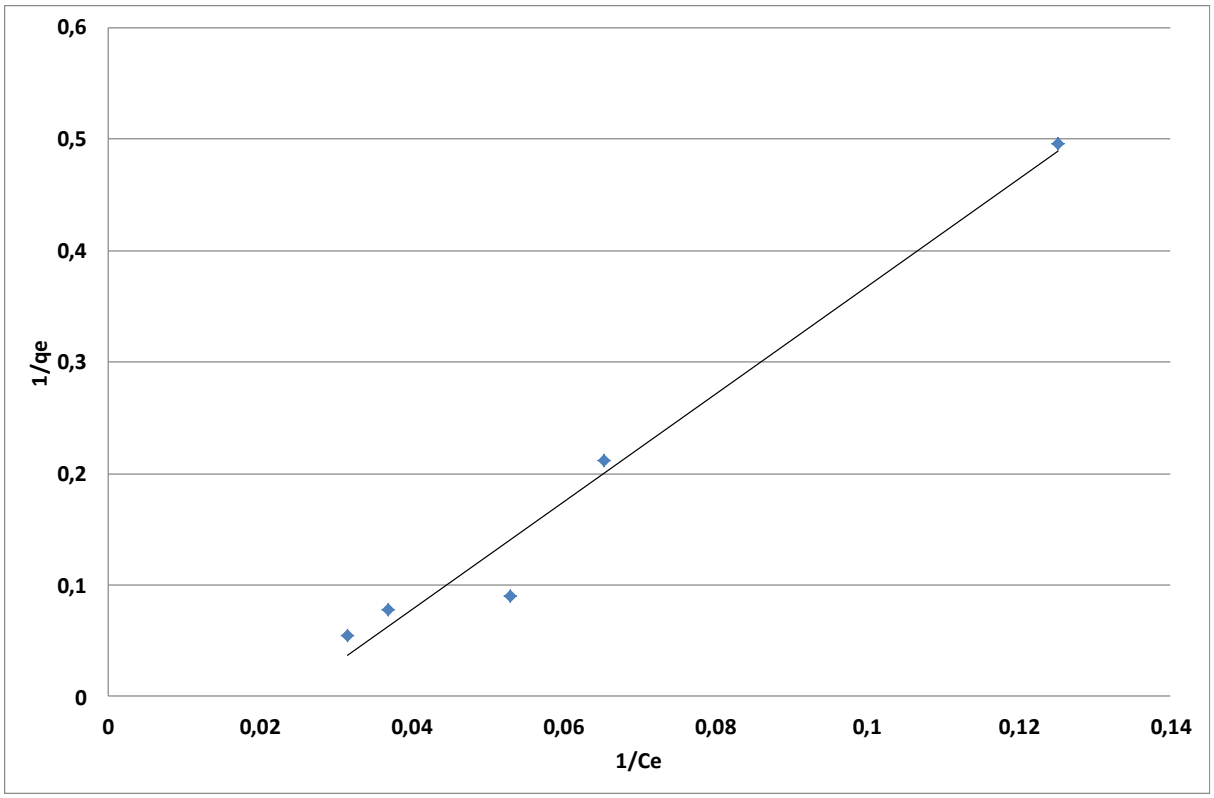


Fig. 5 Langmuir isotherm model of chromium adsorption onto MBW.

CONCLUSIONS

In this study, we investigated the effect of chemical modification on the chromium uptake capacity of BW. The results obtained from this study indicate that chemical modification of BW significantly improve chromium adsorption uptake trough enabling additional adsorption sites.

REFERENCES

[1] Kara A., Uzun L., Beşirli N., Denizli A., Poly(ethylene glycol dimethacrylate-*n*-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal, Journal of Hazardous Materials 106B (2004) 93–99.
[2] Korshoj L. E., Zaitouna A. J., and Lai R. Y., "Methylene blue mediated electro catalytic detection of hexavalent chromium," *Analytical Chemistry*, vol. 87, no. 5, pp. 2560–2564, 2015.
[3] Cronje K.J., Chetty K., Carsky M., Sahu J.N., Meikap B.C., Optimization of chromium (VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride, Desalination 275 (2011) 276–284.
[4] Maleki A., Hayati B., Naghizadeh M., Joo SW (2015) Adsorption of hexavalent chromium by metal organic frameworks from aqueous solution. J Ind Eng Chem 28:211–216.
[5] Mor S., Ravindra K., Bishnoi NR (2007) Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. Bioresource Technol 98:954–957.
[6] Atar N., Olgun A., Wang S., Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies, Chemical Engineering Journal 192 (2012) 1–7.
[7] Atar N., Olgun A., Removal of copper and cobalt from aqueous solution onto waste containing boron impurity, Chemical Engineering Journal 167 (2011) 140–147.

Sakarya İli Sapanca Gölünde Mevsimsel Bor Derişimin Araştırılması

Zeynep KARAÇOBAN[1], Hüseyin ALTUNDAĞ[2]

[1]zkaracoban@mynet.com

[2]Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (altundag@sakarya.edu.tr)

ÖZET

Bu çalışma, Sakarya ili Sapanca Gölü'nün su örneklerinde bor konsantrasyonundaki mevsimsel değişimlerin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Örnekleme alanı olarak on farklı istasyon seçilmiştir. Bu istasyonlardan Ocak 2016, Nisan 2016, Temmuz 2016 ve Ekim 2016 aylarında su örnekleri alınmıştır. Su numunelerindeki bor konsantrasyonu, ICP-MS cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Sapanca Gölü suyundaki bor konsantrasyonları, WHO (Dünya Sağlık Örgütü) ve TS 266 (Türkiye standardı) su standartlarına göre kabul edilebilir seviyelerdedir.

ABSTRACT

This work was performed to determine seasonal changes in the concentration of boron in the water samples of Sapanca Lake in Sakarya province. Ten different stations were chosen as sampling area. Water samples were taked from these stations in January 2016, April 2016, July 2016 and October 2016. The concentration of boron in the water samples were determined using ICP-MS instrument. Concentrations of boron in the water of Sapanca Lake are at acceptable levels according to WHO (World Health Organization) and TS 266 (Turkish standard) water standards.

GİRİŞ

Sapanca gölü Türkiye'nin ve Marmara bölgesinin en önemli içme suyu kaynaklarından biri olup Sakarya ilinin yegâne, Kocaeli ilinin ise önemli bir içme ve kullanma suyu kaynağıdır. Gölün çevresi 39 km'dir. 26 km si Sakarya ili sınırlarında 13 km si ise Kocaeli ili sınırlarında bulunmaktadır. Sapanca gölünün uzunluğu 16 km, en geniş yeri ise Sapanca ile karşı kıyı arası olup, 5,5 km, ortalama derinliği 31 m ile 33 m arasında değişmekte olup, en derin yeri ise 61 m'dir[1,2,3].

Bor tarım ve çevre açısından önemli mikro (iz) elementlerden biridir. Bitkiler için genel olarak bor düşük derişimler de gerekli, yüksek derişimler de ise toksik etkiye sahiptir. Bundan dolayı, özellikle toprakta ve sulardaki bor düzeyleri ile reaksiyonlarının bilinmesi gerekmektedir[4].

Bor, yeraltı suyunda doğal olarak bulunur. Yüzey sularında ise endüstriyel kirletici olarak veya tarımsal yüzey akışların ve çürüyen bitki materyallerinin bir ürünü olarak bulunabilir. Ülkemizde sulama sularını en çok kirleten toksik elementlerin başında bor gelmektedir[4,5].

Bu çalışmada içme ve kullanma suyu olarak kullanılan Sapanca gölü suyunda mevsimsel bor derişimini tespit etmek amaçlanmıştır. Sapanca gölü hakkında yapılan bütün çalışmalar göl suyunun kalitesinin belirlenip korunması amacıyla önem arz etmektedir.

YÖNTEMLER

Sapanca gölünde mevsimsel bor derişimini tespit etmek için alınan su örnekleri her istasyonun su yüzeyinin 15-30 cm altından toplanmıştır. Su örnekleri uygun taşıma ve muhafaza şartlarında laboratuvara getirilmiştir. Örnekleme alanı olarak on farklı istasyon seçilmiştir (Tablo 1). Ocak 2016, Nisan 2016, Temmuz 2016 ve Ekim 2016 aylarında bu istasyonlardan su örnekleri alınmıştır.

Su örneklerinde bor derişimin tespiti için analiz şu şekilde olmuştur;

Su örneklerinin analizinde ön işlem için EPA Metot 3015A [6] kullanılarak örnekler analize hazır hale getirildi. Su örneklerindeki ağır metal derişimleri ICP-MS cihazında TS EN ISO 17294-1 ve TS EN ISO 17294-2'ye [7,8] göre tayin edildi. Analiz öncesi ICP-MS cihazında standart referans maddeyle kalite kontroller yapıldı.

Tablo 1. Sapanca gölü örnek alma istasyonlarının koordinatları ve derinlikleri [1,9]

İstasyonlar	X	Y	Derece, Dakika Saniye Cinsinden	Su Örnekleri İçin Derinlik
1. İstasyon	40.73091	30.32156	(40°43'51.3"N 30°19'17.6"E)	Yüzey
2. İstasyon	40.70288	30.30415	(40°42'10.4"N 30°18'14.9"E)	Yüzey
3. İstasyon	40.73791	30.28325	(40°44'16.5"N 30°16'59.7"E)	Yüzey
4. İstasyon	40.71903	30.27212	(40°43'08.5"N 30°16'19.6"E)	Yüzey
5. İstasyon	40.73333	30.29440	(40°43'60.0"N 30°17'39.8"E)	Yüzey
6. İstasyon	40.70198	30.26565	(40°42'07.1"N 30°15'56.3"E)	Yüzey
7. İstasyon	40.72678	30.23153	(40°43'36.4"N 30°13'53.5"E)	Yüzey
8. İstasyon	40.71388	30.15457	(40°42'50.0"N 30°09'16.4"E)	Yüzey
9. İstasyon	40.70739	30.19988	(40°42'26.6"N 30°11'59.6"E)	Yüzey
10. İstasyon	40.71832	30.21775	(40°43'06.0"N 30°13'03.9"E)	Yüzey

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 2'de Ocak 2016, Nisan 2016, Temmuz 2016 ve Ekim 2016 aylarında Sapanca Gölü örnekleme istasyonlarından alınan su örneklerinin bor derişimi sonuçları verilmiştir.

Tablo 2. Gölden alınan su örneklerinde Bor analiz sonuçları (µg/L)

	Aylar			
İstasyonlar	Ocak 2016	Nisan 2016	Temmuz 2016	Ekim 2016
1	23,72	23,87	29,32	27,97
2	23,11	23,39	30,78	29,32
3	23,10	22,31	27,65	27,36
4	22,50	24,75	30,60	29,24
5	22,03	24,30	28,78	28,09
6	21,99	21,20	31,22	29,12
7	22,05	25,71	31,59	26,22
8	21,28	18,76	33,09	29,90
9	21,88	22,95	31,17	27,75
10	22,16	24,96	28,73	32,20

SONUÇLAR

Tablo 2'de verilen sonuçlar 10 istasyonun aylık ortalaması alınarak incelendiğinde sırasıyla yaz mevsiminde Sapanca gölü suyunda 2016 yılı Temmuz ayının bor derişimi ortalaması 30,29 µg/L, sonbahar mevsiminde 2016 yılı Ekim ayının bor derişimi ortalaması 28,72 µg/L, ilkbahar mevsiminde 2016 yılı Nisan ayının bor derişimi ortalaması 23,22 µg/L, kış mevsiminde 2016 yılı Ocak ayının bor derişimi ortalaması 22,38 µg/L olduğu görülmüştür. Yazın sıcaklık artışıyla beraber bor derişimin arttığı gözlemlenmiştir.

Sonuçlara göre Sapanca Gölü suyundaki bor konsantrasyonları dört mevsimde de, WHO (Dünya Sağlık Örgütü) 2011 [10] ve TS 266 (Türkiye standardı) [11] su standartlarına göre kabul edilebilir seviyelerde olduğu görülmektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Karaçoban, Z., Çeşitli Ardişik Ekstraksiyon Yöntemleri İle Sapanca Gölü Sediment Örneklerinde Bazi Ağir Metallerin Fraksiyonlarinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2017.

[2] Çakır, H., Sapanca Gölünün su bütçesinin belirlenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

[3] Göller ve Sulak Alanlar Eylem Planı 2017-2023. T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, 1-194, Ankara, 2017.

[4] Uygan, D., Çetin, Ö., Bor'un Tarımsal ve Çevresel Etkileri: Seydisuyu Su Toplama Havzası, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 2004

[5] Başkan, M. B., Atalay, N., İçme Ve Sulama Sularında Bor Kirliliği Ve Bor Giderme Yöntemleri, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt 20, Sayı 3, Sayfalar 78-84, 2014.

[6] US EPA, Test Method 3015A, Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts, https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3015a.pdf., Erişim Tarihi: 20.06.2017.

[7] Water Quality- Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)- Part 1: General guidelines

[8] TS EN ISO 17294-2 Water Quality- Application of inductively coupled plasma mas spectrometry (ICP-MS)- Part 2

[9] SASKİ Genel Müdürlüğü, Havza Koruma Şube Müdürlüğü

[10] World Health Organization (WHO), Guidelines for drinking-water quality. Fourth ed. World Health Organization, Geneva, 2011.

[11] TS 266, Sular–İnsanı tüketim amaçlı sular. Türk Standartları Enstitüsü, ICS 13.060.20., Nisan 2005.

Boron Removal from High Boron Containing Water Sources by Membrane Technologies

Bihter Zeytuncu[1], Serkan Güçlü[1], Bahriye Eryıldız[1], Ayşe Yüksekdağ[1], Sevde Korkut[1], Türker Türken[1], Mehmet Emin Paşaoğlu[1], Recep Kaya[1], Anıl Kazak[1], Mustafa Ceylan[2], Memiş İlker Ünlü[2], Süleyman Ün[2], Seyfullah Yılmaz[2], Abdurrahman Çeliker[2], İsmail Koyuncu[1*]

[1]National Research Center on Membrane Technologies, İstanbul Technical University, Istanbul, Turkey
[2]Eti Maden Operations General Directorate, Ankara, Turkey
*(e-mail: koyuncu@itu.edu.tr)

ABSTRACT

In this study, boron removal efficiency by using both single and double pass RO membranes were investigated on high boron-containing spring water which its boron content is up to 3000 ppm. Additionally the factors such as pH, temperature, pressure and membrane type were examined on the boron removal. Correspondingly, of the best boron removal could be achieved by double stage SWRO membranes system at high pH.

INTRODUCTION

Boron, which is always found as various form of complex compounds, is widely distributed in the world. Boron is an important nutrient for plant as well as for human beings and animals [1,2]. Moreover it has a widely application areas in industries such as nuclear, glass, cleaning products, semiconductors, cancer treatment, cosmetics, etc [3,4]. Although boron is an essential element, if its amount is greater than required it becomes toxic to plants, human and animals. Hence, the wastewater containing boron should be treated before discharged to the nature. Many technologies such as electrocoagulation, chemical precipitation, ion exchange, reverse osmosis, adsorption, liquid–liquid extraction, and electrodialysis have been performed for boron removal from water [5]. Among of these technologies, adsorption process is mostly for diluted water, ion exchange [6] and membrane [7] processes have been applied for concentrated water while chemical precipitation methods causes a large amount of sludge during the process. For this reason, a simple and most-cost effective method giving a satisfactory result for boron removal from spring water having boron content up to 3000 ppm and coming to surface in Eti Maden Kutahya-Emet boron mining area was improved in this study. Reverse osmosis (RO) which is a widely utilised membrane technology for deboronation, was selected as main process because RO membrane systems have been set up in different applications due to being of process simplicity, flexibility and lower cost. Brackish RO (BWRO) and seawater RO (SWRO) membranes were operated not only singularly but also in two stages in combination with each other in this work. In addition, the effect of pH playing effectively role in the removal of boron [4] was investigated. Because membrane technology needs sometimes addional process like raising pH value to high such as 10-11 in order to enable boron removal with the high efficiency by increasing the alkalinity of the wastewater due to the precipitation of the alkali metal hydroxides on the membrane surfaces.

METHODS

High boron containing spring waters were collected from area of the Eti Maden Boron manufacturing facility in Emet-Kutahya, Turkey. High purity sodium hydroxide was used in the experiments to adjust pH of water. Brackish water (BW) and Seawater (SW) RO membranes were used in this study. Not only were these RO membranes performed as for single stage but also double stage by combined with each other by different combinations. The feed solution was first passed throught UF membrane to reject the colloidal materials and suspended solids.

Boron was analyzed by an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, Perkin Elmer). Other parameters such as pH and temperature were measured by portable meters. The percent removal of boron is defined as per following equation:

$$\text{Removal} = (1 - Cp/Cf) \times 100\% \quad (1)$$

where *Cf* and *Cp* are the component concentration in the feed and permeate, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

In this study, to remove boron from spring water containing approximately 3000 ppm concentration of boron first single stage SWRO process was applied at pH 7. After this process 2 pass prosesses were examined at pH of 1.step and 2.step is 7 and 10 in which BWRO and SWRO were combined such as SWRO/SWRO, BWRO/SWRO, SWRO/BWRO and BWRO/BWRO membrane systems, regularly. The schematic drawing of double pass RO process can be seen in Figure 1.

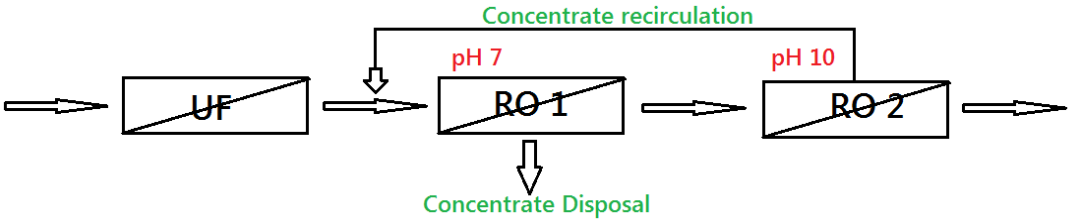


Fig. 1. The schematic drawing of double pass RO process.

Table 1 shows the results of boron removal. The boron removal by single stage process is not good enough to meet irrigation criterias. The maximum boron removal was found to be as 80 % at 7 pH value. When double stage RO membrane combinations were investigated one by one, it was seen that the most efficient result for boron removal was obtained by double SWRO membrane. Boron removal rates for double pass of SWRO membranes were given in Table 1. While first stage pH is 7 here, second stage pH is around 10. In SWRO/SWRO membrane system, the boron remeval was gained 98.3 % which was the most efficient result. It can be said by these results double pass SWRO is essential to meet required criterias.

Table1. Boron removal results in double stage RO configuration.

	1. Stage		2. Stage	
	pH	**Boron removal, %**	**pH**	**Boron removal, %**
Single SWRO	7.05	80.0	-	-
SWRO/ SWRO	7.05	80.0	10.55	98.3
BWRO/ SWRO	7.05	83.0	10.55	97.7
SWRO/ BWRO	7.05	82.0	10.55	96.5
BWRO/ BWRO	7.05	82.0	10.55	93.3

Figure 2 shows the effect of pH on the boron removal in double pass RO membrane system. It is obvious that pH have an important role playing in boron removal performance [8]. Boron removal increased from 80 % at pH 7 to more than 96% at pH 10 owing to the increasing amount of borate ions while rising pH.

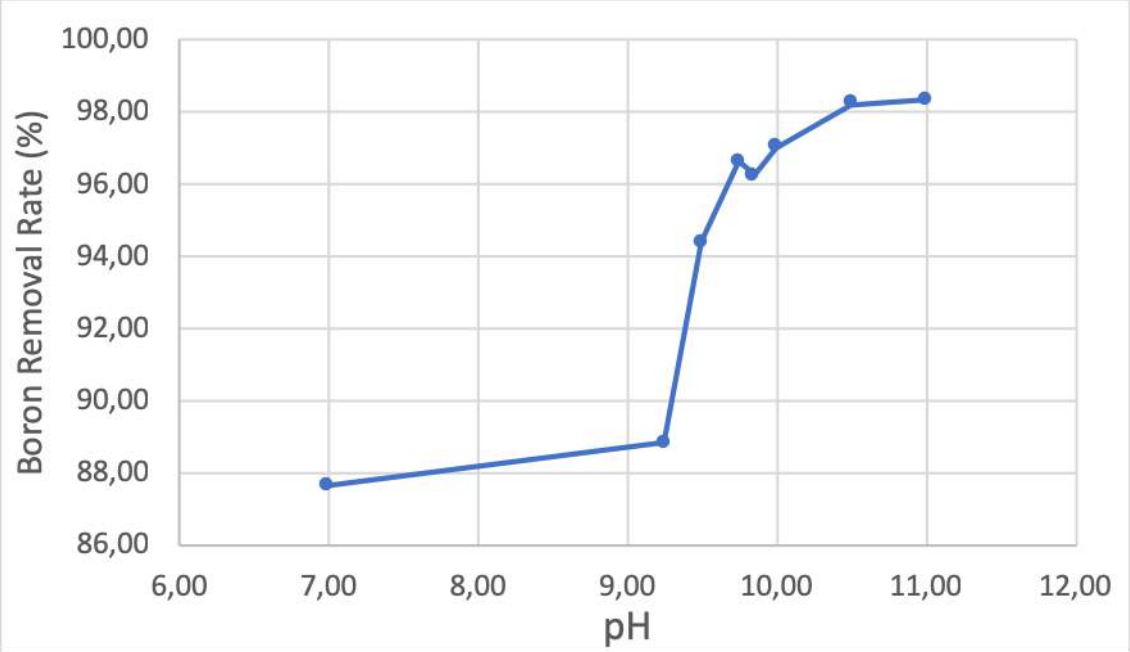


Fig. 2. Flowchart of single and double pass RO membrane systems.

CONCLUSIONS

Single stage RO membrane system is not enough to remove boron efficiently and multistage RO is essential. For high boron removal, pH plays an important role. Fouling tendency, total water recovery and discharge needs should be taken into consideration when selecting the appropriate Technologies between multistage RO systems.

ACKNOWLEDGEMENTS

The Author would like to thank to Eti Mining Operations General Directorate for the support of this research.

REFERENCES

[1] Brown P.H., Bellaloui N., Wimmer M.A., Bassil E.S., Ruiz J., Hu H., Pfeffer H., Dannel F., Romheld V., Boron in plant biology, Plant Biol. 4 205–223, 2002.
[2] Hunt C.D., Dietary boron: an overview of the evidence for its role in immune function, J. Trace Elem. Exp. Med. 16 291–306, 2003.
[3] Parks J.L., Edwards M., Boron in the environment, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 35 81‑114, 2005.
[4] Tang Y.P., Luo L., Thong Z., Chung T.S., Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal, J. Membr. Sci. 541 434–446, 2017.
[5] Xu Y., Jiang J.-Q, Technologies for boron removal, Ind. Eng. Chem. Res. 47 16–24, 2007.
[6] Kabay N., Sarp S., Yuksel M., Arar O., Bryjak M., Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins, React. Funct. Polym. 67 1643–1650, 2007.
[7] Turek M., Dydo P., Trojanowska J., Campen A., Adsorption/co-precipitationreverse osmosis system for boron removal, Desalination 205 192–199, (2007).
[8] Maung H.O., Lianfa S., Effect of pH and ionic strength on boron removal by RO membranes, Desalination 246 605–612, (2009).

Atık Jips Kullanılarak Amonyum Sülfat Üretilebilirliği

Tuğba Akkaş Boynueğri[1], Melike Yıldıran Serin[2], Sevgi Dursun[3], Fazlı Cabbar Metin[4],

[1]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (tugbaakkas@etimaden.gov.tr)

[2]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (melikeyildiran@etimaden.gov.tr)

[3]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (sevgidursun@etimaden.gov.tr)

[4]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (fcmetin@etimaden.gov.tr)

ÖZET

Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) kullanılarak borik asit sentezi gerçekleştirildiğinde yan ürün olarak jips ($2CaSO_4.2H_2O$) üretilir. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Borik Asit Üretim Tesislerinden çıkan jips sulandırılarak atık barajına gönderilmektedir. Bu çalışmada, jips ($2CaSO_4.2H_2O$) ve amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) kullanılarak pH kontrollü olarak amonyum sülfat ($(NH_4)_2SO_4$) sentezlenmiştir. Böylece, atıktan fayda sağlanarak atık barajlarının getirdiği maliyet yükleri engellenebilir. Ayrıca, bu çalışma tarım sektöründe yeni ürün geliştirilmesi bakımından Eti Maden için önemlidir. Jips ve amonyum bikarbonat arasındaki reaksiyon sonrasında sentezlenen amonyum sülfatın X-ışını floresans spektrometresi (XRF), indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve titrimetrik yöntemler kullanılarak kimyasal analizleri yapılmış ve karakterize edilmiştir. Dahası, $(NH_4)_2SO_4$ elde edildiğinin doğrulanması için X-ışını kırınım (XRD) deseni kullanılmıştır.

ABSTRACT

Gypsum ($2CaSO_4.2H_2O$) is produced as a byproduct when synthesis of boric acid is carried out by using colemanite ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$). A pile of gypsum waste has been located at Etimaden's boric acid plant area as a result of this. In this study, ammonium sulfate ($(NH_4)_2SO_4$) was synthesized by using gypsum ($2CaSO_4.2H_2O$) and ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3) under the control of pH. Thus, waste utilization can provide to get rid of the pile. In addition, it is important for the company in terms of a new product development in the field of agriculture. After the reaction of the gypsum and ammonium bicarbonate, synthesized product of ammonium sulfate was characterized by chemical analysis by using X-ray fluorescence spectrometers (XRF), inductively coupled plasma (ICP) and titrimetric methods. Also, X-ray diffraction (XRD) pattern was used to verify obtaining $(NH_4)_2SO_4$.

GİRİŞ

Yan ürün veya atık, eğer başka bir proseste hammadde olarak değerlendirilmezse uzun vadede problem oluşturabilir. Bir prosesin çevresel olarak negatif etkisini minimize etmek için atıklar faydalı bir proseste kullanılmalıdır. Birçok endüstri alanında sürdürülebilir atık yönetimi konusuna artan bir ilgi gösterilmektedir. Ayrıca, atık değerlendirme tesisleri elektrik tüketiminin maliyeti açısından devlet politikaları ile desteklenmektedir. Örneğin, tesisin atık kullanımı için işletilmesi durumunda elektrik tarifesi ilgili sanayinin standart maliyetinin yarısına kadar düşürülebilmektedir.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü bilindiği üzere tüm dünyada lider borik asit (H_3BO_3) üreticisidir. Üretim sürecinde büyük ölçekte yan ürün olarak oluşan jipsin ($2CaSO_4.2H_2O$) atık yönetimi hayati öneme sahiptir. Literatür taraması yaptığımızda, jipsin bir tür gübre olan amonyum sülfat ($(NH_4)_2SO_4$) sentezinde bir reaktif olarak kullanılabileceği açıklığa kavuşturulmuştur. Genel olarak $(NH_4)_2SO_4$, amonyağın sülfürik asit veya jipsin amonyum karbonat ile birleştirilmesiyle üretilebilir. Topraktaki suya maruz kaldığında bu gübre sağlıklı bitki gelişimi ve aşırı alkaliliğe hitap eden asit oluşturucu amonyum iyonları için gerekli azot salgılar. İnorganik toprak takviyesi olarak $(NH_4)_2SO_4$, alkali topraklara uygulandığında özel yararlar sağlar. Azot canlı ve sağlıklı bitkilerin elde edilmesinde önemli bir bileşen olsa da çok fazlası bitkilere zarar verebilir. Doğru uygulanırsa, aşırı nemli ortamlarda bile güvenlidir ve çok faydalıdır. Azotlu gübrelerden $(NH_4)_2SO_4$ hem azot hem de kükürt içerdiği için bitkiler için mükemmel bir gübredir. Normalde $(NH_4)_2SO_4$ küçük kristal tanecikleri şeklinde üretilir[1]. Ancak, gübre olarak kullanılması için 2-4 mm çapında büyük granüller haline getirilmesi tercih edilmektedir. Böylece diğer gübre yığınları ile kolay karışımı ve daha yavaş salınımı sağlanabilmektedir[2]. Diğer taraftan bileşik gübrelerde granül oluşumunda bağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Literatürde bağlayıcı olarak kullanımının granül oluşum hızını arttırdığı bildirilmiştir[3].

Önceki yıllarda, birçok araştırmacı kalsiyum sülfatın($CaSO_4$) amonyum karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) veya CO_2 ve NH_3 ile reaksiyonu ile $(NH_4)_2SO_4$ üretimi üzerinde çalışmalar yürütmüştür. Bu atık jipsin kimyasal işleme tabi tutulmasında yaygın olarak kullanılmış yöntemdir [4]. Bu reaksiyon Eşitlik-1 veya Eşitlik-2'de verildiği üzere gerçekleşmektedir.

$$CaSO_{4(k)} + 2\ NH_{3(g)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(s)} \rightarrow (NH_4)_2SO_{4(suda)} + CaCO_{3(k)} \quad \text{(Eş.1)}$$

$$CaSO_{4(k)} + (NH_4)_2CO_{3(suda)} \rightarrow (NH_4)_2SO_{4(suda)} + CaCO_{3(k)} \quad \text{(Eş.2)}$$

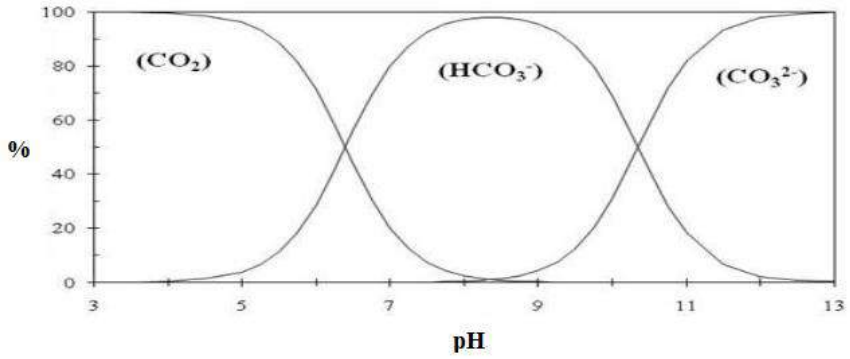
Bu reaksiyon sonucunda amonyum sülfat ve kalsiyum karbonatın elde edilmesi aslında endüstriyel ölçekte ilk defa Merseburg Almanya'da 1909 yılında gerçekleştirilmiştir [5]. Çok karmaşık olmayan bir reaksiyon ünitesinde nispeten pahalı olan amonyak, ucuz CO_2 ve fiyatı uzun bir süre düşük olan ve düşük kalan jips kaynağı kullanılarak Merseburg prosesi ile üretim gerçekleştirilmiştir. Bu proseste, reaksiyon reaktantlarından CO_2'in enerji seviyesi, mineral yapısındaki karbonatın enerji seviyesinden yüksek olduğu için CO_2 sızıntısı olması kaçınılmazdır. Dolayısıyla, hem atmosfere CO_2 salınımı ve küresel ısınma açısından hem de prosesin ekonomik olarak verimli olabilmesi için son yıllarda prosesin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır [6]. Literatürde verilen yeni bir proses, $(NH_4)_2SO_4$ gübre üretiminde amonyak ve enerji tüketimi düşürmeyi ve yüksek karbon dönüşümü ile reaksiyon süresinin kısaltılmasını önermektedir [7].

Diğer taraftan, amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) ile kalsiyum sülfat ($CaSO_4$) reaksiyonuna dayanan çalışmalar nispeten azdır. Bu şekilde $(NH_4)_2SO_4$ ve $CaCO_3$ elde edilmesi kompleks bir reaksiyon olmakla beraber reaksiyon parametrelerinden hassas bir şekilde etkilenmektedir[8]. $CaCO_3$ oluşumunun sağlanması için pH anahtar parametre olarak belirlenmiştir. $CaCO_3$ oluşumu hidronyum iyonu salınımı ile birlikte gerçekleşir. Dolayısıyla, Eşitlik-3 ve Eşitlik-4'de çözeltinin pH değerinde ani düşüş görülür.

$$H_2CO_3 + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + H_3O^+ \quad \text{(Eş.3)}$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrows CO_3^{-2} + H_3O^+ \quad \text{(Eş.4)}$$

pH<5 iken çözelti esas olarak çözünmüş CO_2 içermekte ve bu gaz çözeltiden uzaklaşma eğilimindedir. pH≈ 8.3 bölgesinde çözelti esas olarak HCO_3^- iyonları içermektedir. Bu pH değerinden itibaren CO_3^{-2} iyonları oluşumu başlamaktadır. pH≈10.3 olduğunda %50 HCO_3^- %50 CO_3^{-2} iyonu çözeltide bulunmaktadır[6]. Şekil-1'de CO_2, HCO_3^- ve CO_3^{-2} yüzdelerinin pH ile değişimi (30°C) grafiksel olarak görülmektedir.



Şekil 1: CO_2, HCO_3^- ve CO_3^{-2} yüzdelerinin pH ile değişimi (30°C) [9]

$CaSO_4$ ile NH_4HCO_3 reaksiyonu sonucunda $CaCO_3$ elde edilmesi için HCO_3^- iyonlarına ihtiyaç olmakla beraber HCO_3^- ve CO_3^{-2} oranının diğer bir ifadeyle pH değerinin belirlenmesi önemli olup bu konu ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, borik asit sentezi sırasında oluşan yan ürün jips ve amonyum bikarbonat hammaddelerinden amonyum sülfat elde edilebilirliğinin araştırılmasıdır. Ayrıca, bu çalışma atık yönetimi ve kullanımı için bir çözüm önerisi niteliği taşımakta olup tarım sektörü için yeni ürün geliştirilmesi bakımından önemlidir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Jipsin Karakterizasyonu

Jips ($2CaSO_4.2H_2O$) Emet Bor İşletme Müdürlüğü Borik Asit Fabrikasından temin edilmiştir. Söz konusu numunenin kimyasal analizi X-ışını floresans spektrometresi (XRF), indüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi (ICP) cihazları ve titrimetrik yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

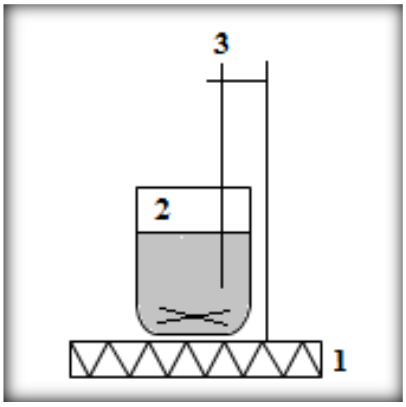
Reaksiyon ve Numune Hazırlama

Reaksiyon hammaddelerinden NH_4HCO_3 %99 üzeri saflıkta Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Amonyum sülfat sentezi Eşitlik-5' de verilen kimyasal reaksiyonda görüldüğü üzere gerçekleştirilmiştir.

$$CaSO_4.2H_2O + 2\ NH_4HCO_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3 + CO_2 + 3H_2O \quad \text{(Eş.5)}$$

Belirli miktarda tartılan ve behere alınan jips üzerine sırasıyla su ve yavaş yavaş NH_4HCO_3 eklenmiştir. Literatürde verilen reaksiyon süresi ve karıştırma hızı ile ilgili bilgiler

doğrultusunda reaksiyon süresi 4 saat ve karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir [10]. Çalışmalar oda sıcaklığında ve farklı pH değerlerinde yürütülmüştür. Bu çalışmada reaksiyonlarda stokiyometrik orandan daha fazla NH_4HCO_3 kullanımının, jipse belirli miktarda distile su ile ön yıkama işlemi uygulanmasının ve pH'ın ürün saflığına etkisi incelenmiştir.



Şekil 2: Reaksiyon düzeneği

(**1.**Isıtıcılı manyetik karıştırıcı, **2.**Beher, **3.**Sıcaklık kontrolör)

Deney düzeneği Şekil 2'de görüldüğü üzere ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, beher ve sıcaklık kontrolörden oluşmaktadır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı süzülmüştür. Katı kısım etüvde 40 °C' de kurutulmuştur. Süzme işlemi sonrasında kalan çözeltiden amonyum sülfatın katı halde elde edilmesi için buharlaştırma yapılmıştır. Amonyum sülfat numunesi kimyasal analiz yapılmadan önce 40 °C' de kurutulmuştur.

Karakterizasyon Çalışmaları

Etüvde kurutularak sabit tartıma getirilen $(NH_4)_2SO_4$ ve yan ürün $CaCO_3$ kimyasal analizlerinin yapılması için X-ışını floresans spektrometresi (XRF), indüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi (ICP), X-ışınları kırınımı (XRD) cihazları ve titrimetrik yöntemler kullanılmıştır.

Granülasyon Çalışması

$(NH_4)_2SO_4$'ın tarım sektöründe kullanılması için 2-4 mm granül gübre oluşumunda bağlayıcı olarak kullanımına yönelik bir çalışma yapılmıştır. Bu deneysel çalışmada, oda sıcaklığında hazırlanan doygun $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisi kolemanitin granülasyonunda bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Kolemanit minerali bitkiler için mikro besleyici olan bor elementi içermektedir.

Hazırlanan çözelti belirli bir miktarda düz bir yüzeye serilen kolemanit üzerine belirli oranlarda damlatılmış ve ıslak elemeye tabi tutulmuştur. Islak eleme sonrası alınan granüller 90 °C'de yaklaşık 3 saat etüvde kurutulmuş ve böylece granüler gübre hazırlanmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Jipsin Karakterizasyonu Sonuçları

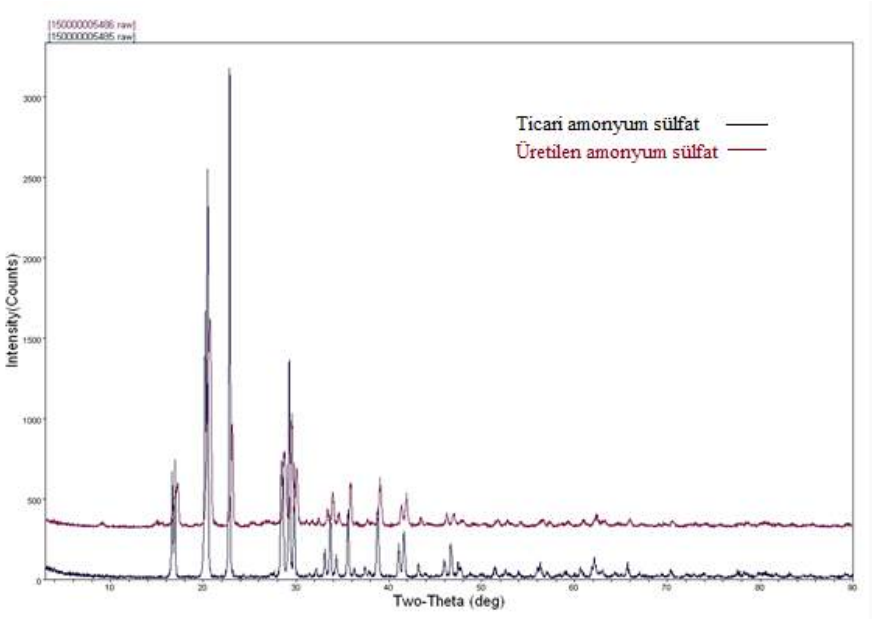
Borik asit sentezi proses atığı olarak oluşan jips kimyasal analizleri önceki kısımlarda ifade edilen teknikler kullanılarak yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları Tablo-1' de verilmiştir.

Tablo 1. Jips analizi sonuçları (%)

B_2O_3	Na	Ca	SO_4	Fe	Si	As
2,91-3,25	<0,01	18,16-18,83	43,02-44,23	0,42-0,45	2,91-3,06	0,12
Al	**Mg**	**Sr**	**K**	**Li**	**Kızdırma Kaybı**	**Nem**
0,78-0,84	0,9	0,11-1,47	0,6	105 ppm	21,44-22,94	40,86-43,25

Reaksiyon ve Numune hazırlama Sonuçları

Deneysel çalışmalara ve analizlere göre, kurutulmuş süzüntünün yan ürün olduğu ve buharlaşmadan sonra elde edilen katının amonyum sülfat olduğu görülmüştür. Belirlenen parametrelere göre yukarıda verilen reaksiyon (Eş.5) sonucunda $(NH_4)_2SO_4$ ve yan ürün olarak $CaCO_3$ üretilmiştir. Bu üretimin temel dayanağı XRD desenlerinden elde edilen veriler olmuştur. Şekil-3'de reaksiyon sonunda elde edilen ve ticari $(NH_4)_2SO_4$ XRD desenleri görülmektedir.



Şekil 3: Üretilen ve ticari amonyum sülfat XRD desenleri

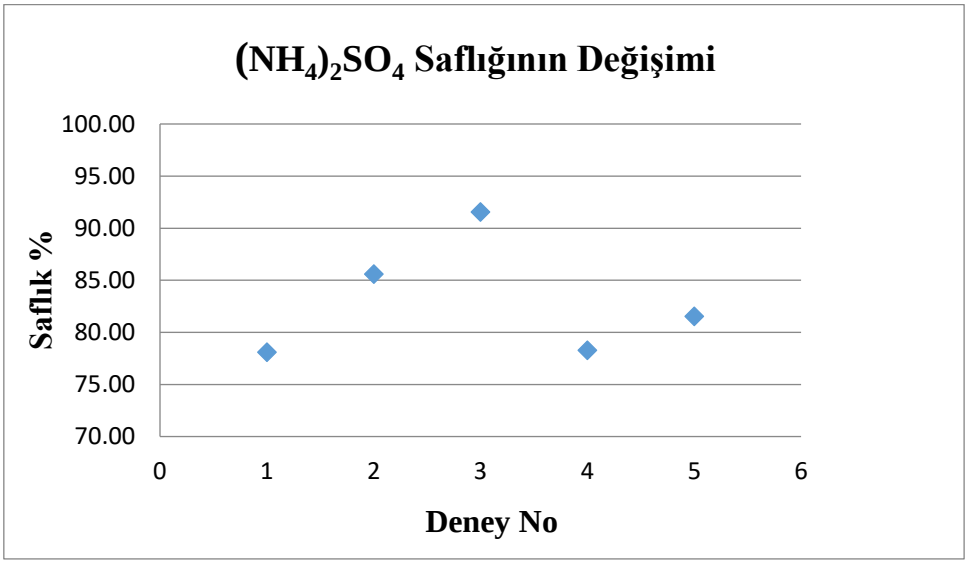
Üretilen ve ticari $(NH_4)_2SO_4$ XRD desenlerindeki piklerin uyumlu olduğu Şekil-3'de açıkça görülmektedir.

Belirlenen parametreler değiştirilerek gerçekleştirilen 5 farklı çalışma koşulunda $(NH_4)_2SO_4$ saflığı hesaplanmış ve Tablo2'de verilmiştir.

Tablo 2. Çalışma koşulları ve $(NH_4)_2SO_4$ saflığı

No	Ön İşlem	pH	Kullanılan:Teorik NH_4HCO_3 Oranı	$(NH_4)_2SO_4$ Saflık (%)
1	-	7-8	1:1	78,09
2	Yıkama	7-8	1:1	85,59
3	-	7-8	1,36:1	91,54
4	-	9	1:1	78,29
5	-	10	1:1	81,55

Görüldüğü üzere elde edilen $(NH_4)_2SO_4$ saflığı reaksiyon parametrelerine göre %90 üzerine çıkmaktadır. Şekil-4' de $(NH_4)_2SO_4$ saflığının belirlenen 5 farklı deney koşulunda değişimi görülmektedir. 4 ve 5. deneylerde pH arttırımı için amonyak ilavesi yapılmıştır.



Şekil 4: $(NH_4)_2SO_4$ saflığının değişimi

Teorik olarak kullanılması gerekenden fazla NH_4HCO_3 kullanımının ürün saflığına pozitif etkisi olmaktadır. Ayrıca, jips yapısında bulunan bor içeriğinin yıkama ile uzaklaştırılmasının da ürün saflığına pozitif yönde etkisi olmaktadır. Diğer taraftan pH değişiminin ürün saflığına yıkama veya fazla reaktant kullanımı kadar belirgin etkisi görülmemiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, $(NH_4)_2SO_4$ üretiminde optimum pH 7-8 aralığında ve reaktant fazlasıyla çalışmanın ürünün saf olarak elde edilmesinde etkili olduğu görülmüştür. Tarım sektöründe gübre olarak kullanımı düşünülerek üretilen $(NH_4)_2SO_4$ içeriğinden yıkama ile bor giderimi dolayısıyla ürün saflığının arttırılması tercihe dayalı olarak yapılabilir.

Reaksiyon sonunda elde edilen $(NH_4)_2SO_4$'ün LEICA M205C ışık mikroskobu görüntüleri Resim 1' de verilmiştir. Buharlaştırma işlemi sonrasında alınan ürün (a) ve tekrar kristallendirme (b) ile alınan ürün görüntüleri sırasıyla görülmektedir.

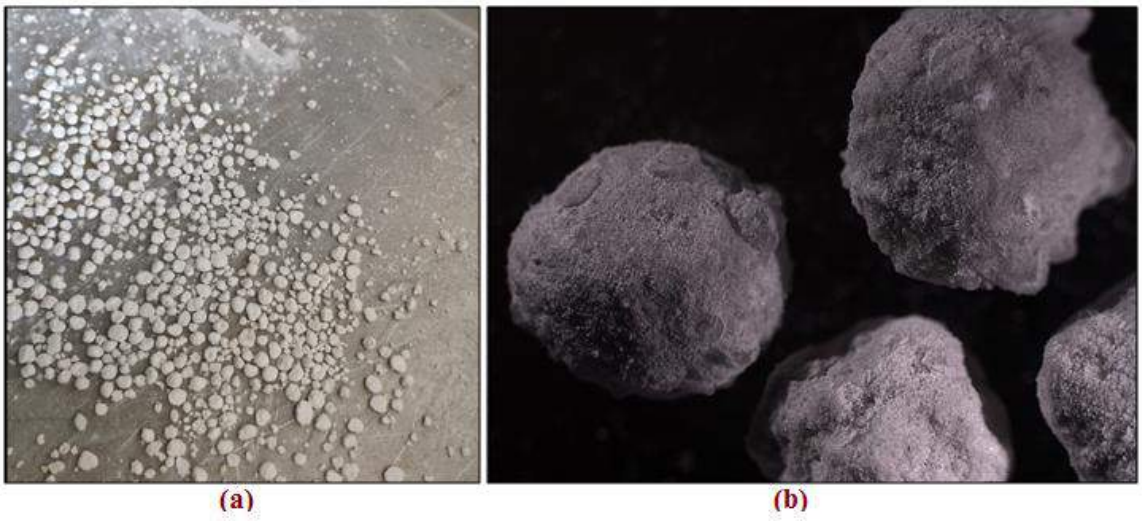


Resim 1: $(NH_4)_2SO_4$ mikroskobik inceleme görüntüleri

Tekrar kristallendirme işleminin kristal yapısı üzerinde olumlu etkisi Resim 1'de görülmektedir. Söz konusu üretim prosesinde son aşama olarak tekrar kristallendirme basmağının ilave edilmesi kristal oluşum ve dayanım özelliklerinin geliştirilmesi için önemli görülmektedir. Ayrıca, bu yöntem ürün saflığının da artmasına katkıda bulunacaktır.

Granülasyon Çalışması

$(NH_4)_2SO_4$'ün bağlayıcı olarak kullanımı ile elde edilen gübre olarak kullanılacak 2- 4 mm kolemanit granüller Resim 2'de verilmiştir.



Resim 2: (a) 2-4 mm kolemanit granüller (b) LEICA M205C ışık mikroskobunda granül görüntüsü

Yapılan çalışmada $(NH_4)_2SO_4$'ün doygun çözeltisinin bağlayıcı olarak kullanıldığı çalışma granül eldesi sağlanmış ancak bu granüllerin dayanımının düşük olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla, literatürde bildirildiği üzere $(NH_4)_2SO_4$'ün tek başına değil farklı bileşiklerle kombinasyon halinde granülasyonda kullanılması konusunda çalışmalar detaylandırılmalıdır [3].

SONUÇLAR

Bu çalışmada, esas olarak atık jips ve NH_4HCO_3 reaktantlarından $(NH_4)_2SO_4$'ün sentezi yapılmıştır. Sentezde kullanılan jipsin yıkanması ve reaktantlardan NH_4HCO_3'ın stokiyometrik orandan fazla kullanılmasının elde edilen ürünün saflığına belirgin etkisi olduğu belirlenmiştir. Optimum pH aralığı 7-8 olarak gözlenmiştir. Diğer taraftan, yapılan deneysel çalışmalarda yan ürün olarak gelen $CaCO_3$'ın ise CaO kaynağı olarak çimento sanayisinde kullanılabilme potansiyeli vardır.

$(NH_4)_2SO_4$'ün temelde tarım sektöründe gübre olarak kullanımı düşünülmektedir. Son yıllarda bileşik gübre yapımı konusunda ve granülasyonda kullanılan bağlayıcılar üzerinde çalışmalar yoğun olarak yürütülmektedir. Eti Maden tarafından güncel olarak devam eden bor içerikli gübre üretim çalışmalarından hareketle $(NH_4)_2SO_4$'ün 2-4 mm kolemanit ve diğer borlu bileşiklerin granülasyon çalışmalarında bağlayıcı olarak kullanılarak yapıya dahil edilmesinin tarım sektörüne farklı bir ürün sağlayacağı öngörülmektedir. Bu çalışmada fiziksel dayanımı geliştirilirse umut vadeden kompleks gübre granülleri elde edildiği öngörülmektedir. Böylece, amonyum sülfatın saf olarak doğrudan gübre olarak kullanılmasının yanısıra bağlayıcı olarak kullanılabileceği de görülmüştür.

Atık yönetimi tüm dünyada ilgi uyandıran bir konudur. Bu kapsamda, bu çalışma atık veya yan ürün olarak tanımlanan jipsten kurtulmak için bir çözüm önerisi olarak ele alınabilir. Diğer bir ifadeyle, $CaSO_4.2H_2O$ kullanılarak tarım sektörüne $(NH_4)_2SO_4$'ün kazandırılması sayesinde atıkların faydalı bir alanda değerlendirilmesinin sağlanabileceği görülmektedir.

TEŞEKKÜR

Tüm katkılarından dolayı Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1]Wang, G., Yang, L., Lan R., Wang, T. and Jin, Y.(2013).Granulation by spray coating aqueous solution of ammonium sulfate to produce large spherical granules in a fluidized bed, *Particuology*, 11(5):483–489.

[2] Hemati, M., Cherif, R., Saleh, K. and Pont, V.(2003).Fluidized Bed Coating and Granulation: Influence of Process-Related Variables and Physicochemical Properties on the Growth Kinetics, *Powder Technology*, 130, 18-34.

[3] Xue, B. Huang, H. Mao, M. and Liu, E. (2017). An investigation of the effect of ammonium sulfate addition on compound fertilizer granulation, *Particuology*, 31: 54–58.

[4] Cordell G.B. (1968). Reaction kinetics of the production of ammonium sulfate from anhydrite, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*,7(2): 78–84.

[5] Gopinath N.D. (1968). Disposal or use of gypsum in production of ammonium sulfate. In: Slack AV (ed.) Phosphoric acid, Vol 1. Part 11. Marcel Dekker, New York, pp 541–566.

[6] Azdarpour A., Asadullah M., Junin R., Manan M., Hamidi H. and Mohammadian E. (2014). Direct carbonation of red gypsum to produce solid carbonates. *Fuel Processing Technology,* 126:429-434.

[7] Bao W., Zhao H., Li H., Li S., Lin W. (2017). Process simulation of mineral carbonation of phosphogypsum with ammonia under increased CO_2 pressure. *Journal of CO_2 Utilization*, 17: 125-136.

[8] Zhao J., Song X., Sun Z., Xu Y. and Yu J.(2014). Design and Optimization of the Preparation of
Calcium Carbonate from Calcium Sulfate and Ammonium Bicarbonate, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*,12(1): 611–621.

[9] Zarga Y.,Elfil H. and Boubaker H.B. (2014). Calcium Sulfate and Calcium Carbonate Simple and Mixed Precipitations, *Journal of New Sciences*, 8(2):7-16.

[10] Kandil, A. H. T., Cheira, M. F., Gado, H. S. Soliman, M. H. and Akl, H.M. (2017).Ammonium sulfate preparation from phosphogypsum waste, Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 10: 24-33.

Kırka Bor İşletme Müdürlüğü Üretim Faaliyetleri Sonucu Kirlenebilen Kondensin Arıtılarak Kazan Besi Suyu Olarak Kullanılabilirliği

Mustafa Ceylan[1], M. İlker Ünlü[2], Seyfullah Yılmaz[3], Abdurrahman Çeliker[4], Zehra Betül Öcal Sarıhan[5], Bülent Keskinler[6], Mehmet Salim Öncel[7], Mehmet Kobya[8], Ahmet Karagündüz[9],

[1]Eti Maden İşl. Gen. Müd. Tesis Müh. Hiz. Dai. Başk. , Ankara (mceylan@etimaden.gov.tr)

[2]Eti Maden İşl. Gen. Müd., Tesis Müh. Hiz. Dai. Başk. , Ankara (ilkerunlu@etimaden.gov.tr)

[3]Eti Maden İşl. Gen. Müd., Tesis Müh. Hiz. Dai. Başk. , Ankara (seyfullahyilmaz@etimaden.gov.tr)

[4]Eti Maden İşl. Gen. Müd., Tesis Müh. Hiz. Dai. Başk. , Ankara (aceliker@etimaden.gov.tr)

[5]Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, 41400, Gebze, Kocaeli (bocal@gtu.edu.tr)

[6]Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, 41400, Gebze, Kocaeli (bkeskinler@gtu.edu.tr)

[7]Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, 41400, Gebze, Kocaeli (soncel@gtu.edu.tr)

[8]Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, 41400, Gebze, Kocaeli (kobya@gtu.edu.tr)

[9]Gebze Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, 41400, Gebze, Kocaeli (akaragunduz@gtu.edu.tr)

ÖZET

Bu çalışma Eti Maden İşletmelerine bağlı Kırka Bor İşletme Müdürlüğü faaliyet alanında yer alan üretim tesislerinden çıkan ve bor içeriği 50-200 mg/L arasında değişen sıcak kondens suyundan, bor giderilmesi, iletkenliğinin düşürülmesi ve sıcaklığının mümkün olan en yüksek seviyede muhafaza edilerek tekrar kondens suyu olarak kullanılması için uygun prosesin laboratuvar koşullarında geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, buhar üretim enerji maliyetlerini düşürecek nitelikte sudaki atıl ısının geri kazanımına olanak sağlayan entegre arıtma ve geri kazanım tesisi, laboratuvar şartlarında geliştirilmiştir. Reçine ve membran sistemleri kullanılarak laboratuvar ölçekli çalışmalar yapılmış ve elde edilen veriler geliştirilerek ekonomik bir proses oluşturulması amacıyla optimum çalışma koşulları belirlenerek eşanjör tasarımı yapılmıştır. İki alternatif belirlenerek maliyetler karşılaştırılmış ve en ekonomik koşullarda arıtım ve geri kazanım sağlamak üzere proses geliştirilmiştir.

ABSTRACT

In this study, it's aimed to remove the boron, decrease the conductivity and maintain the temperature as high as possible from the hot condensate with 50-200 mg / L boron concentration from the factories of Kırka Boron Plant Management, Eti Maden İşletmeleri. In this context, the integrated treatment and recovery facility, which allows the recovery of inert heat in the water, which will reduce the steam production energy costs, has been developed under laboratory conditions. Laboratory scale studies were carried out by using resin and membrane systems and the optimum working conditions were determined and heat exchanger design was made in order to create an economic process by developing the obtained data. Two alternatives were identified and the costs were compared and the process was developed to provide treatment and recovery under the most economic conditions.

GİRİŞ

Bor elementinin atom numarası 5'dir ve periyodik sistemin 3A grubunun ilk elementidir, kütle numarası 10 ve 11 olan iki kararlı izotopa sahiptir. Atom ağırlığı 10.81 g/moldür. Erime noktası 2.200 ^{o}C, kaynama noktası 2.500 ^{o}C'dir ve yoğunluğu 2.33 g/cm^{3}'tür. Bor cevheri ilk bakışta

beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklıdır. Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunur. Doğada serbest bir element olarak değil tuz bileşikleri halinde bulunmaktadır Yerkabuğunda ortalama 10 mg Bor/kg düzeyindedir. Ancak mevcut kayaçların yapısına bağlı olarak 1-500 mg Bor/kg arasında değişmektedir. Yeryüzünde topraklardaki bor miktarı 2-100 mg/kg olup, ortalama olarak ise 30 mg/kg'dır. Deniz suyunda 4.5 mg/L ve yeraltı sularında ise 0.3-100 mg/L arasında değişmektedir (Hilal vd., 2011).

Dünyada sektörel bazda bor ürünlerinin tüketimi: % 47 cam sektörü, % 16 tarım-gübre, % 15 seramik sektörü, % 2 temizlik ve deterjan sektörleri ve % 20 diğer sektörlerdir. Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada 230'dan fazla bor minerali mevcut olup bunların ticari öneme sahip olan başlıcaları; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandermit, borasit, szaybelit ve hidroborasittir. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise; "tinkal", "kolemanit" ve "üleksit"tir. Ham bor ürünleri % 90 dolayında borik asit, boraks pentahidrat ve dekahidrat gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Seyreltik borat çözeltileri yalnızca monomerik borat türleri içermekte, 0.10 M altındaki seyreltik borik asit çözeltileri monomerik borik asit molekülleri $B(OH)_3$, metaborat çözeltileri ise monomerik metaborat iyonları, $B(OH)_4^-$ içermektedir. Borik asit ve metaborat tuzlarının karışımı olan çözeltiler ise $B(OH)_3$ molekülleri ve $B(OH)_4^-$ iyonları içermektedir. Sulu ortamda bor esas itibariyle borik asit şeklindedir.

Su ve atık sulardan bor giderimi çok kolay değildir. Kireç, alum, $FeCl_3$ ile kimyasal koagülasyon ve biyolojik arıtım gibi klasik prosesler bor giderimine etkili değildir. Doğal kil mineralleri, aktif karbon gibi birçok adsorbent bor gideriminde kullanılmış olup, yüksek bor içeren atık suların arıtımında adsorpsiyon prosesi tercih edilmemektedir. Evaporasyon-kristalizasyon ve çözücü ekstraksiyonu gibi prosesler ise yüksek bor içeren çözeltiler için etkili olup, atık sulardan bor gideriminden ziyade daha çok borik asit üretiminde kullanılan proseslerdir. Ters osmos metodu, iyon değiştiriciler, elektrokoagülasyon, dializ, kapasitif iyonsuzlaştırma, doğrudan temas membran distilasyonu, çeşitli adsorbentler ve hibrit metodlar bor giderimi için sıkça başvurulan yöntemlerdir.

Ters osmos yönteminde; ayrılmamış borik asidin zardan suya geçişi yüksektir. Ayrılmış borat formu, daha büyük yarıçap ve iyonların artışı ile çözeltide tamamen hidratlanır. Bu nedenle, iyonize boratlar negatif yüklü membran üzerinde daha fazla engellenir. Düşük pH'lı çözeltide bulunan borik asit, membranın aktif gruplarıyla hidrojen köprüsü oluşturabilir ve suya benzer şekilde dağılır (Kabay, 2010). Bor giderim işleminde pH oldukça etkilidir. Yüksek pH'ta, borik asitten borat iyonuna, daha yüksek oranda bir dönüşüm vardır. Elektrokoagülasyon ile bor giderim işlemi üç aşamada gerçekleşir. İlk aşamada anot elektriksel oksidasyon ile koagülant oluşturur. İkinci aşama kirletici maddelerin kararsızlaşması ve emülsiyon kırılması ile askıya alınmasını içerirken, üçüncü aşamada dengesiz parçacıklar floklar halinde birleştirilir (Wolska ve Bryjak, 2013). Alüminyum ve demirin sırasıyla katot ve anot olarak kullanıldığı bu sistemin yüksek konsantrasyonlarda bile verimli olduğu tespit edilmiştir (Sayiner, 2008). Bor giderimi için kullanılan Donnan Dializ Metodunun prensibi ise, iyon değişim membranı ile ayrılan iki bölme arasındaki kimyasal potansiyel fark kullanımını sağlamaktır. Sulu çözeltiden bor giderilmesi prosesinin verimi; konsantrasyon, pH, iletkenlik, süre, membran yapısı ve eşlik eden iyonların etkisine bağlıdır (Ayyıldız ve Kara, 2005). Kapasitif iyonsuzlaştırma prosesinde, yüksek yüzey alanlı aktif karbon elektrotları, lifler veya aerojel kullanılır. Negatif elektrotta borik asit, pozitif yüklü elektrot üzerine oldukça geri döndürülebilir elektrostatik olarak adsorplanmış olan borat anyonuna ayrıştırılır. Doğrudan Temas Membran distilasyonu ise gözenekli bir hidrofobik zardan su buharı sağlayan bir işlemdir. Hidrofobik zarın bir tarafında sıcak çözelti bulunurken, diğer tarafta serin ortam oluşturulur. Buhar, membrandaki sıcaklık farkından kaynaklanan kısmi basınç farkı nedeniyle membran gözeneklerinden geçmeye zorlanır. Doğrudan temas membran distilasyonu, hidrofobik membranın doğrudan beslemeyi

ve damıtığı ayırdığı en iyi konfigürasyondur. Adsorpsiyon için talaş, hindistancevizi kabuğu, şeker kamışı, küspe, pirinç kabuğu gibi atık doğal malzemeler, daha ekonomik uygulamalar geliştirmek için incelenmektedir. Doğal adsorbanların yanı sıra, uçucu kül ve kuyruklama gibi düşük maliyetli bazı malzemeler de kullanılmaktadır (Polowczyk, 2013). Bor emilimi için N-metilglukamin ile selüloz sentezinden türetilen yeni doğal polimer adsorbanları geliştirilmiştir. İki tür selüloz (toz ve lif) ilk olarak epoksi gruplara sahip bir vinil monomer ile aşı polimerizasyonu yapmak için kullanılır, daha sonra N-metilglukamin selüloz türevlerinde dönüştürülür. Kitosan, N-metilglukamin ile doğal bir reçine geliştirmek için baz malzeme olarak kullanılır (Sabarudin, 2005). Çapraz bağlanmış kitosan ve N-metilglukamin içeren bu reçine aynı zamanda sentetik reçinelere kıyasla daha hızlı adsorpsiyona sahiptir. Bor giderimi için bir diğer düşük maliyetli aday ise kalsine manyezit kuyruğudur (Kıpçak ve Özdemir, 2012). Ayrıca, bor giderimi seryum oksit (Öztürk ve Kavak, 2008), aktif karbon (Rajaković ve Ristić, 1996), aktifleştirilmiş alümina (Bouguerra, 2008), salisilik asitle emdirilmiş aktif karbon (Çelik ve diğerleri, 2008), demir açısından zengin doğal killer (Seyhan ve diğerleri, 2007), aktif çamur (Fujita, 2005), nötralize edilmiş kırmızı çamur (Cengeloğlu, 2008) ve kompozit manyetik parçacıklar (Liu, 2009), Al_2O_3 esaslı malzemeler gibi diğer birçok malzeme kullanılarak incelenmiştir. Bu malzemeler için, adsorpsiyonun pH ve adsorban dozuna bağlı olduğu bildirilmiştir. Hibrit metodlar ise, sorpsiyon prosesi ve membran filtrasyonunun birleşimidir. Sudaki bor türleri ve diğer zararlı maddeler gibi çözücüler önce ince emici maddeler tarafından adsorbe edilir ve adsorbe edilen maddeler daha sonra membran filtrasyonu ile uzaklaştırılır. Bu tekniğin diğer yöntemlere göre avantajları yüksek performans, düşük maliyettir ve basınç düşüşüne sebep olmaz. Hibrit metodlardan olan Gelişmiş Polimer Ultrafiltrasyon Metodunda borat, ayırma sağlamak için ultrafiltrasyon işlemi ile çözeltide kompleks oluşturmak üzere çözünebilir su polimerleri ile reaksiyona sokulur. Bu teknik, nanofiltrasyon yönteminden daha düşük basınç altında çalıştırılmasına rağmen; daha yüksek akıcılık, daha yüksek adsorpsiyon verimi ve ayırma elde edilir (Smith, 1999). Bu metodda; yan zincirinde amin, amid, karboksilik asit, hidroksil, fosforik asit, kuaterner amonyum tuzları ve sülfonik asit gibi bir veya birkaç fonksiyonel grup içeren suda çözünür polimerler kullanılır. (Rivas, 2011). Bir diğer hibrit metot olan Adsorption Membran Filtrasyonu ise günümüzde, en iyi bor çıkarma yaklaşımlarından biri, mikro küre emiciler ve mikrofiltrasyon membranlarından oluşan hibrit sistemdir. Mikrofiltrasyonun çalışması için yüksek bir basınca ihtiyaç duymadığı ve zarların parçacıklar tarafından kirletilmeden kritik akı koşullarının altında çalışabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, yüzey alanını ve adsorpsiyon kinetik performanslarını arttıran ince küçük sorbentlerin kullanılma kabiliyetine bağlı olarak verimli bir yöntemdir (Hilal, 2011). İyon-değiştirici reçineler bor gideriminde oldukça etkilidir. Bu reçinelerin kullanıldığı iyon-değiştirme prosesi su ve atıksulardan bor gideriminde tercih edilmekte olup, bor iyonuna karşı seçici reçineler geliştirilmiştir. İyon değiştirme metodu için, polisakkaritler, oksitler, sentezlenmiş kil, uçucu kül, doğal polimerler oldukça yaygın olarak kullanılsa da en çok tercih edilenler bor seçici reçineler ve şelat reçineleridir. Bu reçinelerin bileşenleri, makro gözenekli polimer destekleri ve fonksiyonel gruplar olarak iki ana bölüme ayrılabilir. Fonksiyonel grup vis-dioller ve N-metil-D-glukamin (NMDG) gruplarından oluşmaktadır. Vis-diol grupları, cis pozisyonunda bulunan bitişik hidroksil grupları, farklı kararlı bor kompleksleri oluşturur. Glukamin grubu, reaksiyon sırasında açığa çıkan serbest protonu yakalayarak çözeltinin pH'ını kontrol eder, böylece çözeltinin pH'sının değişmesi engellenir (Li , 2011).Bu proses ile sulardan bor konsantrasyonu 1 mg/L'nin altında düşürülebilmektedir. İyon değiştirici reçineler kullanılarak bor içeren jeotermal sulardan (19 mg B/L) Amberlite IRA 743 reçinesi ile % 99 verimle bor giderilmiştir (Hanay vd., 2003). Bir diğer çalışmada ise 20, 40 ve 60 mg/L bor içeren sulu çözeltilerden Amberlite IRA-743 ile pH 8.5-9'da bor giderim verimleri sırasıyla % 98.86, % 97.46 ve % 96.89 olarak belirlenmiştir (Demirçivi ve Nasün-Saygılı, 2018). Bor seçici olmayan reçineler ise Bor giderimi için pozitif yüklü gruplara ve negatif yüklü karşı iyonlara (Cl–, OH

–...) sahip anyon değiştirici kullanılır. Matrisin özellikleri, kimyasal stabilitesi, mekanik mukavemeti ve akış özelliklerinin yanı sıra verimlilik, kapasite, geri kazanım gibi kromatografik özelliklerini de belirler. Geleneksel iyon değiştirici polistiren reçinesi bor giderimi için kullanıldığında, içerdiği hidrofobik yapı, sulu ortamdaki bor çıkarılmasının verimliliğini sınırlar. Bu nedenle, bor seçici reçinelerin bor adsorpsiyon kabiliyetini geliştirmek için, iki önemli destek, hidrofilik matris ve büyük özgül yüzey alanı özellikleri optimize edilmiştir. Bor seçici olmayan reçine, matris ve fonksiyonel grup olmak üzere iki ana bölümden oluşur. Matris, genellikle inorganik bileşik, sentetik reçine veya polisakkarid bazındadır ve hareketli yüklü gruplarla kovalent olarak bağlanır.

YÖNTEMLER

Yapılan tüm çalışmalarda bor içeriği 188 mg/L olup partikül madde içermeyen kondens suyu kullanılmıştır. Suyun pH değeri 8.97, iletkenlik değeri ise 805 µS/cm olarak ölçülmüştür.

-Membran Çalışmaları

Kondens suyunun pH'sı NaOH ilavesi ile10.5 değerine getirildikten sonra BW30 ve SW30 membranları kullanılarak filtrasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Sterlitech membran hücresinde süzülen numune tekrar taze membran kullanılarak iki geçişli (pass) sistemi simule etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Membran çıkışında bor konsantrasyonu ICP-OES ile analizlenmiş, akılar ise zamana karşı takip edilmiştir.

-Reçine Çalışmaları

Kondens suyunun arıtımı için temel olarak iki reçine sistemi kullanılmıştır. İlk aşamada, Amberlite IRA743 reçinesi kullanılarak farklı sıcaklıklarda bor giderim çalışması yapılmıştır. Bor analizleri ICP-OES ile gerçekleştirilmiştir. Bor giderimi yapılan kondens suyunun iletkenliği mixed reçine kullanılarak istenen seviyelere düşürülmüştür.

Bor giderim çalışması, bor giderimi için özel üretilmiş 156 mL (55,84 g) Amberlite IRA743 reçinesi ile yapılmıştır. Isı yalıtımlı bir kolon tercih edilmiş ve kolon iç sıcaklığı sürekli olarak takip edilmiştir. Kolon yüksekliği 14 cm, kolon iç çapı 3,8 cm'dir. 0,35 mL/s akış hızı kullanılarak 28 ^{o}C, 50 ^{o}C ve 90 ^{o}C sıcaklıklarda çalışma yapılmıştır. Sisteme 3750 mL ham su beslenmesiyle, reçinenin doygunluğa ulaştığı tespit edildiğinden 50 mL'lik 75 numune toplanarak pH ölçümleri, iletkenlik ölçümleri ve bor analizleri yapılmıştır.

Doygunluğa ulaşan reçinenin rejenerasyonu 2 aşamada tamamlanmıştır. İlk aşamada reçine, 1 yatak hacmi (156 mL) % 5 HCl çözeltisi ile 0,05 mL/s akış hızı ile yıkanmıştır. Ardından 3 yatak hacmi (470 mL) saf su ile 0,15 mL/s akış hızı ile yıkama yapılmıştır. İkinci aşamada ise 2,5 yatak hacmi (390 mL) % 2,5 NaOH çözeltisi ile 0,15 mL/s akış hızı ile yıkama yapılmış ve nötral pH'a ulaşana kadar yaklaşık 2,5 yatak hacmi (400 mL) saf su ile 0,15 mL/s akış hızında yıkama yapılarak süreç tamamlanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

-Membran Çalışmaları

BW30 membranı için % 80 geri kazanım oranlarında 20 LMH seviyelerinde olduğu, buna karşın SW30 membranları için akının sadece 4 LMH seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, BW30 membranı (veya muadilinin) kullanımının membran alanının azaltılması açısından daha uygun olacağı tespit edilmiştir. Bor konsantrasyonunun daha düşük seviyelere düşürülmesi amacıyla iki geçişli (pass) membran çalışması gerçekleştirilmiştir. Birinci membran çıkışında toplanan su (permeate) ikinci kez yeni bir membran kullanılarak filtre edilerek akı zaman grafikleri elde edilmiştir. Bu deney akısı düşük olan SW30 membranı için

gerçekleştirilmemiştir. Kondens suyunun giriş konsantrasyonu 223 mg Bor/L, iletkenlik değeri 778 µs/cm ve pH'sı 9,64 olarak tespit edilirken, pH'sının 10'a yükseltilmesi ile bor konsantrasyonunun 230 mg/l, iletkenliğinin ise 1284 µs/cm'ye yükseldiği görülmüştür. % 80 geri kazanım ile tek geçişli çalışılan BW30 sisteminde süzüntünün bor içeriği 27,3 mg/L, ph'sı 9,18, iletkenliği ise 81,3 µs/cm olarak tespit edilmiştir. % 80 geri kazanım ile tek geçişli çalışılan SW30 sisteminde ise süzüntünün bor içeriği 32,09 mg/L, pH'sı 9.81, iletkenliği ise 176,7 µs/cm olarak tespit edilmiştir. BW30 ile gerçekleştirilen iki geçişli çalışmalarda 1. Kademe çıkış konsantrasyonu 16,74 mg Bor/L, pH'sı 8,97 ve iletkenliği 54,8 µs/cm olarak ölçülürken, 2. çıkış konsantrasyonu 11,69 mg Bor/L, pH'sı 8,10 ve iletkenliği 7,7 µs/cm olarak ölçülmüştür.

-Reçine Çalışmaları

Amberlite IRA743 ile bor giderim çalışmaları düşük sıcaklıktan başlayarak yüksek sıcaklığa doğru yapılmıştır. 1.500 mL çözelti hacmi geçinceye kadar bor konsantrasyonu sıfır olarak bulunmuştur. Daha sonra bor konsantrasyonu artarak giriş seviyesine yaklaşmıştır. Bu kırılma eğrisine göre reçinenin kapasitesi 7.5 mg Bor/g Reçine (2.7 g Bor/L Reçine) olarak hesaplanmıştır. Reçine kapasitesi, kırılma eğrisinin üzerinde kalan alanın kolondaki reçine ağırlığına (veya hacmine) oranı olarak hesaplanmıştır. 188 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip suda ancak 10 yatak hacminden sonra bor ölçülmektedir. Kolon çıkışında iletkenlik ve pH değerleri de takip edilmiştir. Bu çalışmada iletkenlik 1000-1100 µS/cm aralığında değişim göstermekte olup kolon çalışması süresince önemli değişiklik olmamıştır. Sadece kolon ilk çalıştırıldığında gözlenen düşük iletkenlik, gözeneklerin arasında kalan temiz yıkama suyundan kaynaklanmıştır. Kolon çıkışında pH'nın 8.4 değerinden 6. 4 mertebesine düştüğü ancak temel olarak nötr pH civarında düşük aralıkta azaldığı gözlenmiştir.

28 °C'de gerçekleştirilen ikinci kolon çalışmasının sonuçlarında da benzer şekilde bor konsantrasyonunun 1.500 mL'ye kadar sıfır seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. 1.500 mL kondens suyunu takiben bor konsantrasyonu yükselerek kolonun giriş konsantrasyonuna yaklaşmıştır. Bor tutma kapasitesinde rejenerasyondan kaynaklanan küçük bir artış tespit edilmiştir. Bu çalışmada reçinenin kapasitesi 9.9 mg Bor/g Reçine (3.6 mg B /L Reçine) olarak tespit edilmiştir. 28 °C'de gerçekleştirilen birinci kolon deneyinden farklı olarak pH ve iletkenlik değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Gözeneklerde bulunan rejenerasyon sıvısının kolondan atılmasını takiben iletkenlik 2.250 µS/cm'ye pH ise 12.0 seviyelerine çıkıp reçine kapasitesi doluncaya kadar bu seviyelerde sabitlenmiştir. Borun kolon çıkışında gözlenmeye başlamasını takiben iletkenlik ve pH düşmeye başlamış, iletkenlik 760 µS/cm civarında sabitlenirken, pH 9.5 seviyesine kadar düşmüştür.

50 °C'de gerçekleştirilen kolon çalışmasının sonuçlarına göre, kolon çıkışından bor konsantrasyonu 2.000 mL sonra (yaklaşık 13 yatak hacmi) görülmeye başlamıştır. Buradaki iyileşmenin sıcaklık artışının pozitif etkisinden ve akışkan hızının bir miktar düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Toplam reçine kapasitesi benzer seviyelerdedir (9.2 mg Bor/g Reçine). İletkenlik ve pH değişimleri de 28 °C'de gözlemlendiği gibi gerçekleşmiştir. Gerek iletkenlik ve gerekse de pH borun reçine kolonundan çıkışı ile birlikte düşmeye başlamıştır.

90 °C'de gerçekleştirilen kolon çalışmasının sonuçlarında da gerek kırılma eğrisi, gerek reçine kapasitesi ve gerekse de pH ve iletkenlik değerlerinde gözlenen değişim diğer sıcaklıklar da ele edilenlerle benzerlikler göstermiştir. Bor konsantrasyonu 1.500 mL hacimden sonra reçine kolonundan çıkmaya başlarken reçine kapasitesi 7.9 mg Bor/g Reçine seviyesine düşmüştür.

Çalışmalar sonucunda bor spesifik reçinenin boru seçici olarak tuttuğu ve kapasitesinin 3-3.5 g/L seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Yaklaşık 200 mg/L bor içeren kondense suyundan bor gideriminin reçine ile giderilmesi durumunda yaklaşık 10-15 yatak hacmi sonrası rejenerasyon yapılması gerekmektedir. Bor seviyesinin 100 mg/L seviyesine düşmesi durumunda bu değer 30 yatak hacmine kadar ulaşacaktır. Reçine, 90 °C sıcaklıkta, düşük sıcaklıklardaki bor tutma

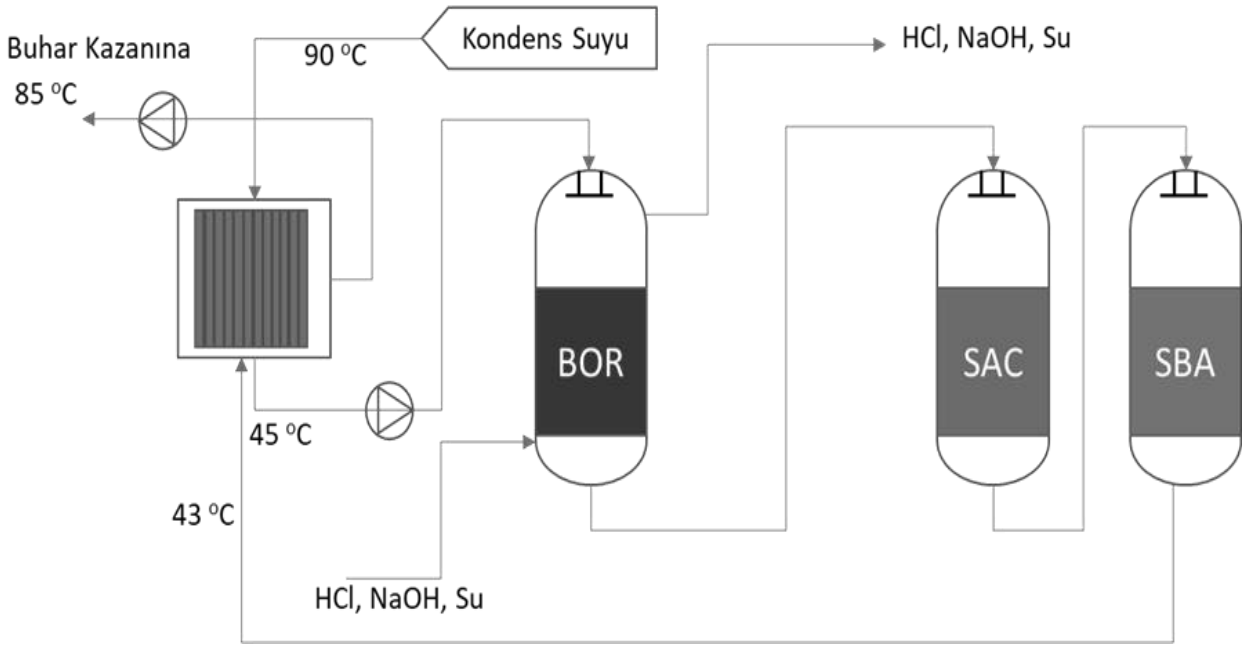
kapasitelerine benzer sonuçlar vermiştir. Ancak uzun süreli kullanımda reçine de bozulma gözlenmiştir. Bu nedenle reçine sisteminin önüne bir eşanjör sistemi ile kondense ısının düşürülmesi planlanmıştır. Ancak ısı kaybını minimize etmek için reçine çıkış suyunun eşanjör soğutma suyu olarak kullanılması ve arıtılmış suyun sıcaklığının besleme suyu sıcaklığına yakın bir değere ulaştırılması hedeflenmiştir. Yapılan ön çalışmada 90 °C sıcaklıkta eşanjöre giren suyun eşanjör çıkışında 50 °C'ye ulaştığı, 47°C'de eşanjöre giren suyun ise 84 °C'de eşanjörü terk ettiği hesaplanmıştır. Reçine çalışmaları sonrası rejenerasyonunun reçinede bor giderim açısından bir etkisinin olup olmadığı su sıcaklığının 50 °C olduğu durumda test edilmiştir. Bunun için ilk adsorpsiyonda numune alınarak bor analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra dokuz kez daha adsorpsiyon ve rejenerasyon çevrimleri yukarıda yöntemde belirtildiği gibi yapılmış ve onunca adsorpsiyon sonrası numune alınarak bor analizleri gerçekleştirilmiştir. Tekrar on adsorpsiyon/rejenerasyon döngüsü yapılmış ve 20. Adsorpsiyon sonrası numune alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. 20 adsorpsiyon/rejenerasyon döngüsü sonucu reçinede hiçbir negatif etki gözlenmemiştir.

Laboratuvar çalışmalarından elde edilen sonuçlar, gerek reçine sistemi ile ve gerekse de membran sistemi ile borun kondens suyundan uzaklaştırılabileceğini göstermektedir. Bu nedenle, büyük ölçekli çalışmalarda iki farklı alternatif hazırlanmıştır. Birinci alternatifte sıcak kondens suyu 90 ^{o}C sıcaklıkla bir eşanjör sistemine alınarak ısısı 40-45 ^{o}C'ye kadar düşürülüp, öncelikle bor reçinesine ve bor reçinesi çıkışında ise demineralizasyon ünitesine gönderilmektedir. Demineralizasyon ünitesinden çıkan su ise eşanjör sistemine beslenerek 90 ^{o}C'lik bir sıcaklığa, ek bir ısı gereksinimi olmadan, çıkması sağlanmaktadır. İkinci alternatif de ise Bor reçinesi öncesi bir ters ozmoz membran filtrasyonu gerçekleştirilmekte membran çıkışı bor reçinesine beslenmektedir.

İlk alternatif ısı geri kazanma sistemi, bor giderim reçineleri ve son olarak demineralizasyon üniteleri olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. eşanjör sistemin boyutlandırılmasında kondens suyu sıcaklığı için minimum 90 ^{o}C kabulü ile öncesinde bir soğutma prosesinden geçirilecek ve enerji geri kazanımı yapılacaktır. Soğutulan kondens reçineli sistemden çıktıktan sonra tekrar ısıtılacak böylece enerji ekonomisi yapılacaktır. Bor konsantrasyonunun yüksek olması nedeni 7.000 L Amberlite IRA743'den oluşan 3 adet reçine kolonu gerekmektedir. Toplam reçine gereksinimi 21.000 L olarak hesaplanmıştır. Reçine yatak yüksekliği 1.55 m, kolon çapı ise 2.4 m olarak tasarlanmıştır. Kolonlardan birisi çalıştırılırken diğer ikisinin rejenerasyonu gerçekleştirilecektir. 180 mg/L bor konsantrasyonunda bir reçine kolonunun 15 yatak hacminde (BV) dolması beklenmektedir. Bu durumda reçinenin 3 saatlik servis süresi olduğu hesaplanmıştır. Rejenerasyon süresi 5 saat olarak tespit edilerek, toplam döngü süresinin 8 saat olduğu hesaplanmıştır. Sistem işletme debisi 35 m^3/saat, spesifik debi 5.0 BV/saat ve lineer hız 7.7 m/saat olacak şekilde işletilecek ve bu koşullarda 2.99 g Bor/L reçine bor giderim kapasitesi elde edilecektir. Tüm bu işletme koşullarında 20 ^{o}C'de 18 kPa basınç kaybı kaydedilecektir. Reçine rejenerasyonu için kolon öncelikle su ile yıkanarak (15 dakika) genleşmesi sağlanacak daha sonra % 5'lik H_2SO_4 ile 10.5 m^3/saat hızda 40 dakika yıkanacaktır. Sonrasında 2 yatak hacmi (BV) yumuşak su 21.5 m3/saat hızda 40 dakika süre ile kolondan geçirilecektir. Sonrasında ise % 2.5'lik NaOH kullanılarak 15.7 m3/saat debide 30 dakika yıkama gerçekleştirilecektir. Bu işlem sonrasında tekrar 2 BV su ile yıkama gerçekleştirilecektir. Sonrasında ise 4 BV NaCl çözeltisi ile 80 dakika şartlandırma gerçekleştirilecektir. Son olarak ise 2 yatak hacmi su geçirilerek kullanıma hazır hale getirilecektir. Toplam rejenerasyon süresi 285 dakika olarak hesaplanmıştır. Bu rejenarasyon prosedürünün uygulanması durumunda her bir rejenerasyon için 350 kg % 100'lük asit, 196 kg % 100'lük NaOH ve 117 m^3 su gerekmektedir. Hem kullanılan kimyasal ihtiyacı hem de gerekli olan su ihtiyacı oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Rejenerasyon sonrası oluşacak atık

miktarları ve konsantrasyonları günlük 607,4 m3 atıksu yaklaşık 0.25 g/L bor içerecek olup asidik karakterde bir atık niteliğindedir. Bor reçinelerinden çıkan su 900 µS/cm seviyesine bir iletkenliğe sahip olup kondens suyu olarak kullanılmadan önce iletkenliğinin düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için ikişer adet kuvvetli asit katyon değiştirici ve kuvvetli bazik anyon değiştirici kolon kullanılması planlanmıştır. Buna göre katyon değiştirici kolonda 1.91 m^3, anyon değiştirici kolonda ise 1.75 m^3 reçine bulunacaktır. Kolonların yaklaşık altı saatte bir rejenerasyonunun yapılacağı hesaplanmıştır. Buna göre, % 98'lik sülfürik asitten günde 1.094 kg, % 50'lik NaOH'den ise günde 1.715.6 kg kullanılacağı belirlenmiştir. Her bir ünitenin ve ekipmanın yerleştirileceği alan gereksinimi 440 m^2 olarak dizayn edilmiştir.

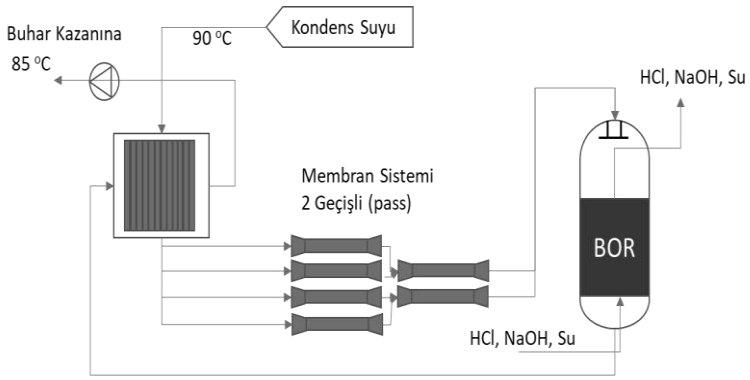
Sonuç olarak birinci alternatif kullanılması durumunda bor gideriminin gerçekleştirilebileceği ancak işçilik, rejenerasyon için gerekli yumuşak su gideri ve rejenerasyon sıvısının deşarj maliyetleri hariç tutularak 1.799.2 $/gün işletme maliyeti olacağı hesaplanmıştır.



Şekil 1: Birinci Alternatif Akım Şeması

İkinci alternatif için kullanılacak eşanjör sistemi, birinci alternatifte kullanılan ile aynıdır. Eşanjör sisteminden geçirilen su önce pH'sı 10-10.5 mertebesine getirilerek ters ozmoz ünitesine beslenmektedir. Ters ozmozdan çıkan su ise bor reçine sistemine gönderilmektedir. İletkenlik değerlerinin 10 µS/cm'nin altında çıkması beklendiğinden bu alternatifte demineralizasyona yer verilmemiştir. Eşanjörden geçen su pH ayarı yapıldıktan sonra iki geçişli (pass) bir RO sistemine gönderilecektir. Birinci geçişte RO sistemi % 83 geri kazanım ile çalıştırılırken, ikinci geçişte ise % 88 geri kazanım ile çalıştırılacaktır. Bu durumda sistemin toplam kazanımı membran sisteminde % 73 olacaktır. Bor konsantrasyonu membran çıkışında 7 mg/L seviyesinin altına kadar indirilecektir. Bor'un yanı sıra diğer anyon ve katyonlarda membranda büyük oranda tutulacaktır. Membran çıkışındaki borun tamamen giderilmesi amacıyla bor giderim reçinelerinin kullanılması planlanmıştır. Toplam iki kolon olarak dizayn edilen sistemde 20 saat servis zamanı ve 5 saat rejenerasyon zamanı olacak şekilde işletilecektir. Her bir kolonun 2.5 m3 Amberlit IRA743 reçine bulunacaktır. Rejenarasyon için günlük 150 kg sülfürik asit (% 100 üzerinden) ve 84 kg NaOH (% 100) gerekmektedir. Her bir ünitenin ve ekipmanın yerleştirileceği alan gereksinimi 300 m^2 olarak dizayn edilmiştir. Sonuç olarak ikinci alternatif kullanılması durumunda 242.8 $/gün işletme maliyeti olacağı hesaplanmıştır.

Birinci alternatife göre oldukça düşük işletme maliyetleri söz konusu olup daha uygulanabilir bir sistem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu hesaplamada membran yıkaması için gerekli kimyasal madde ve antiskalant giderleri tahmini değerler olarak belirtilmiştir.



Şekil 2: İkinci Alternatif Akım Şeması

SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar ve büyük ölçekli tasarım sonuçları göz önüne alındığında birinci alternatif olan bor reçinesi ve arkasından demineralizasyonun işletim maliyetleri göz önüne alındığında ekonomik olmadığı ve gerçek ölçekte uygulanmasının problemli olacağı bulunmuştur. Ayrıca tesis alan gereksinimi de ikinci alternatife kıyasla daha yüksek çıkmaktadır.

İkinci alternatif olan membran ve sonrasında bor reçinesinin kullanımı kondens sularının arıtımı için uygun alternatif olduğu tespit edilmiştir. Su geri kazanım oranının % 70'in üzerinde olacağı görülmektedir. Bu alternatif için günlük işletim maliyetlerinin daha az olacağı görülmektedir. Tesis alan gereksinimi 300 m^2 civarındadır.

Isı geri kazanımı her iki alternatif içinde gereklidir. Sisteme giren suyun sıcaklığı en az 90 °C olup sistemden arıtılarak çıkacak suyun sıcaklığının 85 °C'de olacağı hesaplanmıştır. Bu durumda sadece 5 °C' lik bir ısı kaybı söz konusu olacaktır. Hesaplamalarda sistemin kurulacağı ortam dış sıcaklık etkileri göz önüne alınmamıştır.

Sonuç olarak ısı ekonomisi yapılarak membran sistemi ve sonrasında bor reçine kolonlarının kullanılmasının yatırım ve işletme maliyetleri, alan gereksinimi ve su geri kazanım oranının yüksek olması nedeniyle uygulanabilir bir yöntem olduğu, kirli kondens sularının bu sistem ile arıtımının ekonomik ve sürdürülebilir olduğu tespit edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada emeği geçen Kurumumuz Kırka Bor İşletme Müdürlüğü personeline, Gebze Teknik üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığı Öğretim Üyeleri Zehra Betül Öcal SARIHAN, Prof. Dr. Bülent KESKİNLER, Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ, Prof. Dr. Salim ÖNCEL ve Prof. Dr. Mehmet KOBYA 'ya, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdür Yardımcısı Abdurrahman ÇELİKER ,Tesis Mühendislik Hizmetleri Dairesi Başkanı Seyfullah YILMAZ ve Çevre Sorumlusu Memiş İlker ÜNLÜ'ye katkılarından dolayı Kurumum adına teşekkür ederim.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Ayyıldız A. F., Kara H., Boron removal by ion Exchange membranes, Desalination, 180, 99-108, 2005

Bouguerra W. Mnif A., Hamrouni B. Dhahbi M., Boron removal by adsorption onto activated alümina and by reverse osmosis, Desalination, 223, 31-37,2008

Cengeloglu Y., Arslan G., Tor A., Kocak I. Dursun N., Removal of boron from water by using reverse osmosis, Seperation and Purification Technology, 64, 141-146, 2008

Çelik Z. C., Can B. Z., Kocakerim M. M., Boron removal from from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid, Journal of Hazardous Materials, 152, 415-422, 2008

Demircivi P., Nasun-Saygili G., Comparative study of modified expanded perlite with hexadecyltrimethylammonium-bromide and gallic acid for boron adsorption, Journal of Molecular Liquids, 254, 383-390, 2008

Fujita Y., Hata T., Nakamaru M., Toru I., Yoshino T., Shimamura T., A study of boron adsorption onto activated sludge, Bioresource Technology, 96,1350-1356, 2005

Hanay A., Boncukoglu R., Kocakerim M. M., Yilmaz A. E., Boron removal From geothermal waters by ion Exchange in batch reactor, Fresenius Environmental Bulletien, 12, 2003, 1190-1194

Hilal N., Kim G. J., Somerfield C., Boron removal from saline water: A comprehesive review, Desalination, 273, 23-35, 2011

Kabay N., Güler E., Bryjak M., Boron in seawater and methods for its separation-A review, Desalination, 261, 212-217, 2010

Kipcak I., Ozdemir M., Removal of boron from aqueuos soltion using calcined magnesite tailing, Chemical Engineering Journal, 189, 68-74, 2012

Li X., Liu R., Wu S., Liu J., Cai S., Chen D., Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica-pılyallylamine composites and its adsorption mechanism, Journal of Colloid and Interface Science, 361, 232-237, 2011

Liu H., Ye X., Li Q., Kim T., Qing B., Guo M., Ge F., Wu Z., Lee K., Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and the commercial resin D564, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 341, 118-126, 2009

Ozturk N., Kavak D., Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design, Desalination, 223, 106-112, 2008

Polowczyk I., Ulatowska J., Kozlecki T., Bastrzyk A., Sawinski W., Studies on removal of boron from aqueous solution by fly ash agglomerates, Desalination, 310, 93-101, 2013

Rajakovic L. V., Ristic M. D., Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds, Carbon, 34, 769-774, 1996

Rivas B. L., Pereira E. D., Palencia M., Sanchez J., Water soluble functional polymers in conjuction with memranes to remove pollutant ions from aqueous solution, Progress in Polymer Science, 36, 294-322, 2011

Sabarudin A., Oshita K., Oshima M., Motomizu S., Synthesis of cross-linked chitosen possessin N-methyl-d-glucamine moiety (CCTS-NMDG) for adsorption/concentration of boron in water samples and its accurate measurements by ICP-MS and ICP-AES, Talanta, 66, 136-144, 2005

Sayıner G., Kandemirli F., Dimoglo A., Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, Desalination, 230, 205-212, 2008

Seyhan S., Seki Y., Yurdakoc M., Merdivan M., Application of iron-rich natural clays in Camlica, Turkey for boron sorption from water and its determination by fluorimetric-azomethine-H method, Journal of Hazardous Materials, 146, 180-185, 2007

Smith R., Harrison M., Webb R., Implantation of silicon using the boron cluster BF2, Thin Solid Films, 343-344, 602-604, 1999

Wolska J., Bryjak M., Methods for boron removal from aqueous solution- A review, Desalination, 310, 18-24, 2013

Boron in Nuclear Waste Management

Ahmet Erdal OSMANLIOĞLU[1], Şafak Gökhan ÖZKAN[2]

[1]Istanbul University-Cerrahpasa Mining Engineering Dept. (ahmet.osmanlioglu@istanbul.edu.tr)

[2]Istanbul University-Cerrahpasa Mining Engineering Dept. (sgozkan@istanbul.edu.tr)

ABSTRACT

Borates are an important material in the operation of nuclear power plants, and they are essential in the safety and control of pressurized water reactors (PWRs) and boiling water reactors. Low- and intermediate-level radioactive waste (LILW) at nuclear power plants is produced by contamination of various materials with the radionuclides generated by fission and activation in the reactor or released from the fuel or cladding surfaces. Liquid radioactive waste generated at nuclear power plants usually contains soluble and insoluble radioactive components (fission and corrosion products) and boron as one of the nonradioactive substances. In this article, the solidification of simulated radioactive borate liquid waste was investigated using zeolite additives in cement as matrix material. The influence of natural minerals as a natural adsorbent in immobilization of radioactive borate liquid waste in the cement-mineral matrix was investigated. A new dynamic column type leaching tests were applied to the solidified waste forms, and leach rates of radionuclides were determined according to different amounts of zeolite additives. The experimental results indicated that the increasing of some mineral additive amounts resulted in high isolation performance of the solidified waste form. Results show that up to 10% amount of zeolite is effective as an admixture of the cementation process for achieving long-term stability of solidified borate waste. Optimum strength and leach values were determined as 12,5 MPa with leaching rates of 10^{-5} cm/d for representative radionuclides.

INTRODUCTION

Significant concentrations of boron occur on the Earth in compounds known as the borate minerals. There are over 100 different borate minerals such as; borax, kernite, ulexite etc. Natural boron consists primarily of two stable isotopes, ^{11}B (80.1%) and ^{10}B (19.9%). In the nuclear industry, boron is commonly used as a neutron absorber due to the high neutron cross-section of isotope ^{10}B. The ^{10}B isotope has a very high nuclear cross section and can capture the thermal neutrons that result from the fission reaction of uranium nuclear fuel. Its (n,alpha) reaction cross-section for thermal neutrons is about 3840 barns (for 0.025 eV neutron). Isotope ^{11}B has absorption cross-section for thermal neutrons about 0.005 barns (for 0.025 eV neutron). Most of (n,alpha) reactions of thermal neutrons are ^{10}B(n,alpha) ^{7}Li reactions accompanied by 0.48 MeV gamma emission. This radiation-absorbing effect is used in the shielding, control, and safety of nuclear reactors. In the nuclear reaction, in the beginning, fuel cycle concentration of boric acid is highest. At the end of this cycle concentration of boric acid is almost zero and a reactor must be refueled, because there is no positive reactivity that can be inserted to compensate negative reactivity of fuel burnup (increase in reactor slagging). When a nuclear reactor (PWR/BWR) is running on fresh fuel, it has the tendency to produce more neutrons than it needs, cause over time, neutron production comes down. Typically reactors must be refueled cause they can no longer produce enough neutrons to sustain fission. Boron is used to absorbing the extra neutrons produced to keep the reactor producing just as many

neutrons as it consumes (criticality). Boron is used both in reactor control rods and injected into the coolant when a lot of neutron absorption is needed. Primary coolant loop water in PWRs and BWRs comes into contact with the reactor core and becomes somewhat radioactive for various reasons. As a result, the reactor water becomes radioactive and it should be managed properly in waste management.

Boron in Radioactive Waste

Low- and intermediate-level radioactive waste (LILW) at nuclear power plants is produced by contamination of various materials with the radionuclides generated by fission and activation in the reactor or released from the fuel or cladding surfaces. The radionuclides are primarily released and collected in the reactor coolant system and, to a lesser extent, in the spent fuel storage pool. Because of the boron in the cooling system, this type of wastes contains boron. The main wastes arising during the operation of a nuclear power plant are components which are removed during refuelling or maintenance (mainly activated radioactive liquids which are contaminated with fission products from circuits containing liquid coolant). In order to reduce the quantities of waste for interim storage and to minimize disposal cost, all countries are pursuing or intend to implement measures to reduce the volume of waste arisings where practicable. Volume reduction is particularly attractive for low-level waste which is generally of high volume but low radiation activity. Liquid radioactive waste generated at nuclear power plants usually contains soluble and insoluble radioactive components (fission and corrosion products) and nonradioactive substances. The general objective of waste treatment methods is to decontaminate liquid waste to such an extent that the decontaminated bulk volume of aqueous waste can be either released to the environment or recycled. The waste concentrate is subject to further conditioning, storage, and disposal. Because nuclear power plants generate almost all categories of liquid waste, nearly all processes are applied to treat radioactive effluents. Standard techniques are routinely used to decontaminate liquid waste streams. Each process has a particular effect on the radioactive content of the liquid. The extent to which these are used in combination depends on the amount and source of contamination. Four main technical processes are available for treatment of liquid waste: evaporation; chemical precipitation/flocculation; solid-phase separation; and ion exchange. The most frequent method for solidification of liquid radioactive waste is cementation. Cementation is widely used to encapsulate operational liquid radioactive waste in radioactive waste management. Cementation process has many advantages such as low cost, relatively simple, and provides self-shielding. Liquid radioactive waste becomes a fixed form by the application in the cementation process. Fixed forms of waste are easy to handle and store in the radioactive waste management system. In addition, cementation is inexpensive and easily applicable to maintain the stable product. After solidification, cement provides a hardened barrier, which resists the diffusion of the radionuclide, and it is not degraded by radiation. It has low permeability and high surface area for adsorption of species. Previous studies focused on borate concentrates because this type of radioactive waste is always a problem in waste management because of their corrosive, toxic, and radioactive nature (Jolley et al., 1992).

METHODS

Wet solids that cover boron resulting from liquid waste treatment must still be transformed into solid products for final disposal. Immobilization processes involve the conversion of the wastes to chemically and physically stable forms that reduce the potential for migration or dispersion of radionuclides by processes that could occur during storage, transport, and disposal. If

possible, waste conditioning should also achieve a volume reduction. The most frequently applied methods for conditioning wet solids are cementation, bituminization, or incorporation into polymers (Sun et al., 2010). Immobilization of radioactive waste using cement has been practised widely for many years in many countries. Cylindrical concrete mixtures were prepared with different amounts of zeolite additives at different w/c values. Mechanical strength tests were carried out to determine the uniaxial compressive strength of the samples. The experimental results indicated that the 28 days compressive strength of the solidified waste forms was 15 MPa, the leaching rates are determined as 10^{-5} cm/d for radionuclide. Boron, in form of $B(OH)^{4-}$, incorporated in ettringite ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$) as solid solutions, and the basic structure of ettringite did not change. To investigate the effect of borate on the cementation of radioactive evaporator concentrates, and to provide more data for solidification formula optimization, the simulated borate evaporator concentrates with different borate concentrations (as B) and Na/B ratio (molar ratio) were solidified by sulfoaluminate cement (SAC) and Portland cement (PC), with addition of $Ca(OH)_2$, zeolite and accelerator or water reducer. The 28 d compressive strengths of the solidified matrices for both SAC and PC formulas decreased with the increase of borate concentration. The formula of SAC and PC developed in this study was effective for cementation of the simulated borate evaporator concentrates. However further optimization was required to reduce the retarding effect of higher borate concentrations and to extend the practical feasibility for actual evaporator concentrates.

RESULTS AND DISCUSSION

The radioactive evaporator concentrates were solidified by cement blending with zeolite. Effect of admixture was tested and the optimum amount of composite admixture was determined.

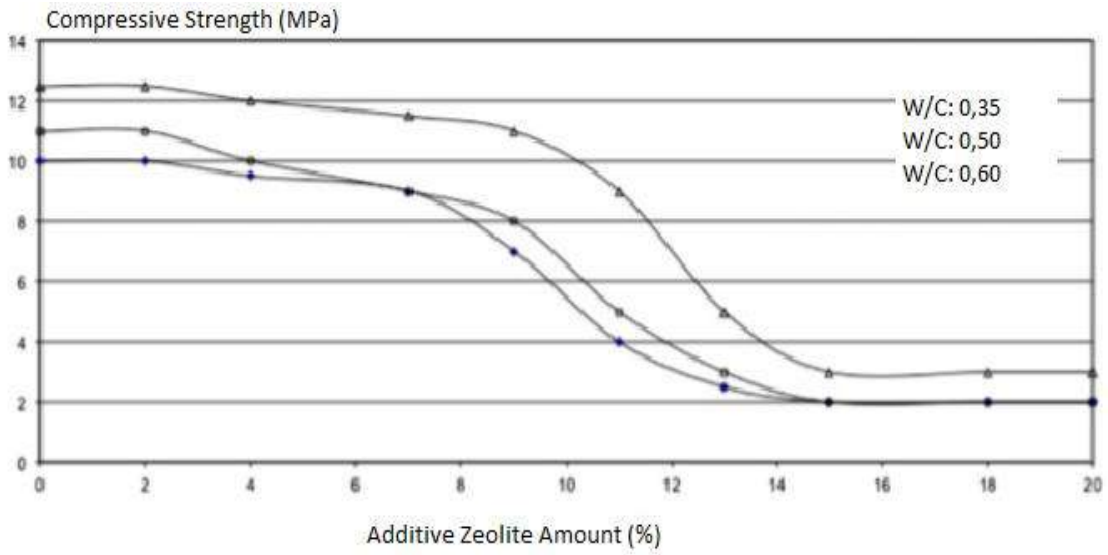


Fig. 1. Compressive Strength test results of composites.

According to compressive strength tests, the water-cement ratios of 0,35 and 0,50 were taken into account and w/c:0,60 was discarded. Leach tests were performed for these two parameters.

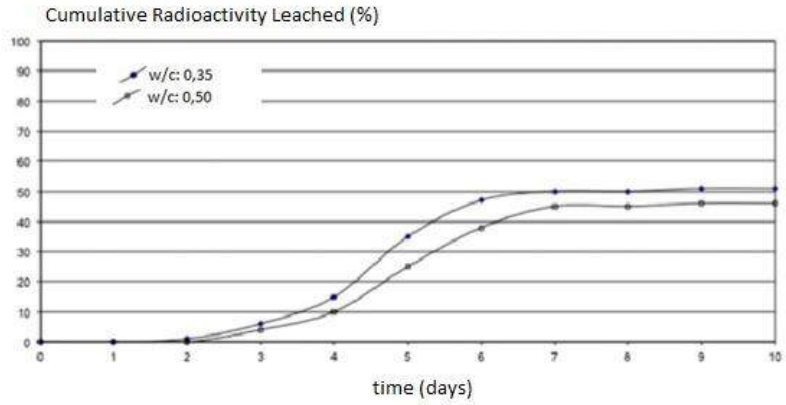


Fig. 2. Leach test results of composites.

In the cementation process, the highest compressive strength value was measured as 12.5 MPa without any additive. The best strength value was recorded when the water–cement ratio of the sample was 0.35. Clay addition to the cementation process presents a solution to regulate some of the problems of radioactive borate concentrates due to its corrosive nature. The results indicated that using the zeolite as an admixture, internal heat was decreased during hydration. By this way, the integrity of the solidified waste is reasonably increased. In addition to zeolite, admixture shows that zeolite has a significantly positive effect on leaching rate. Zeolite additive up to 9% of total weight results in less than 10% negative effect on the compressive strength of solidified waste form. Optimum zeolite addition amount was determined as 9%. Development of leach resistance of waste forms is a major area of research within the field of radioactive waste management in order to minimize the environmental impact through the back release of the radioactive material (Osmanlioglu, 2016). These samples have 12.5 MPa compressive strength value and leaching rates of 10^{-5} cm/d for representative radionuclides. By this way, reasonable leaching rates of the cemented borate waste form within long-term mechanical stability can be achieved. From a practical point of view, these results are of particular interest, which proposes a new dynamic leaching method and efficient cement-zeolite matrix for liquid radioactive borate wastes.

CONCLUSION

The absorption capacity of the sample was almost filled on the sixth day of the leaching test. After six days, the passed solution amount was nearly at leaching rate of 10^{-5} cm/d for representative radionuclides. The results indicated that Cement-Zeolite is an appropriate matrix for the solidification of radioactive borate liquid waste.

REFERENCES

R.L. Jolley, G.M. Rhoda, J. Wang, Effective and Safe Waste Management: Interfacing Sciences and Engineering with Monitoring and Risk Analysis. Lewis Pub. CRC Press, London, 1992.

Sun Q., Wang J., Cementation of radioactive borate liquid waste produced in pressurized water reactors. Nuclear Engineering and Design, Volume 240 (10) 3660-3664, 2010.

Osmanlioglu A.E., Immobilization of radioactive borate liquid waste using natural diatomite Desalination and Water Treatment Volume 57 (32) 15146-15153, 2016.

Utilization of core-shell type N-methyl-D-glucamine functionalized ion exchange resins for separation of boron from geothermal water

Fatma Şen[1,2] , Esra Altıok[1] , Piotr Cyganowski[3], Marek Bryjak[3*], Nalan Kabay[1*], Müşerref Arda[4], Mithat Yüksel[1]

[1]Ege University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Izmir, Turkey
(e-mail: nalan.kabay@ege.edu.tr)
[2]Ege University, Graduate School of Sciences,
Division of Material Science and Engineering, Izmir, Turkey
[3]Wroclaw University of Science and Technology, Department of Polymer and Carbon Materials, Wroclaw, Poland
(e-mail: marek.bryjak@pwr.edu.pl)
[4]Ege University, Faculty of Science, Chemistry Department, Izmir, Turkey

ABSTRACT

In this study, a novel "core-shell" type N-methyl-D-glucamine functionalized chelating ion exchange resin (2PTN) was tested for boron removal from geothermal water and its sorption performance was compared with commercially available boron selective chelating resin Diaion CRB 05 containing N-methyl-D-glucamine group. According to results of batch tests, a 96% of boron removal was achieved with 16 g/L of the "core-shell" chelating ion exchange resin 2PTN. The optimum amount of resin was 4 g/L-geothermal water with a 98.2% of boron removal with Diaion CRB 05. Boron removal was 67% when 4 g/L of 2PTN resin was employed.

INTRODUCTION

Due to the high concentration of some minerals in geothermal waters, a proper treatment is needed before using and discharging them into the environment. It was reported that the concentrations of boron and arsenic in geothermal waters are much higher than the permissible level for drinking water (Bundschuh and Tomaszewska, 2018).

Boron is an important element as micronutrient for plants but its high amounts in irrigation water causes some toxic effects. The World Health Organization (WHO) kept the boron limit in drinking water at 0.5 mg/L for many years but this value was revised to 2.4 mg/L in 2011. However, the boron limit for irrigation water is still recommended as <1 mg/L.

The ion exchange method using boron selective chelating resins has been considered as the most effective method to remove boron from water. It has been reported that the chelating polymeric ion exchange resins containing N-methyl-D-glucamine functional group have a high selectivity for boron removal by forming a stable coordinating complex (Kabay et al., 2015).

The most well-known polymer matrix for synthesis of anion exchange resins is poly(styrene-co-divinylbenzene). Chloromethylation stage using chloromethyl ether or bis chloromethyl ether using this copolymer is needed to introduce the ion exchange functionalities into poly(styrene-co-divinylbenzene) matrices. However, there is a need of developing alternative functionalization due to the carcinogenic character of chloromethyl ether. Therefore, using

vinylbenzyl chloride (VBC) instead of styrene as a starting monomer for preparation of functional resins can be preferred. On the other hand, VBC may give some diffusional limitations to polymer matrix during the chemical reaction (Cyganowski et al., 2016).

Considering this difficulty, a novel synthesis procedure was proposed and this allowed to obtain new polymer supports based on interpenetrating polymer networks with the reactive chloromethyl groups derived from the poly(VBC-co-DVB) concentrated on the surface of the polymer matrix. "Core-shell" type polymers as interpenetrating polymer networks are based on a material containing at least two polymers. The polymer networks are physically entangled with each other and in some cases, may be also covalently bonded. Such interpenetrating polymer networks, so-called "core-shell" type polymers can be prepared using commercial polymer adsorbent and poly(VBC-co-DVB). These polymers are used for preparation of functional ion exchange resins (Cyganowski et al., 2015).

In this study, "core-shell" type chelating resins prepared from Amberlite XAD-4 polymer adsorbent and poly(VBC-co-DVB) containing N-methyl-D-glucamine groups were employed for boron removal from model boric acid solution and geothermal water.

METHOD

Synthesis of "core shell" type chelating ion exchange resins

Firstly, macroporous polymeric adsorbent, Amberlite XAD-4, was swollen overnight in organic solvents and a mixture of monomers, vinylbenzyl chloride (VBC) and divinylbenzene (DVB). Then, using a suspension polymerization technique, the new *core-shell* type supports have been synthesized. These polymers are characterized by a specific localization of the chloromethyl functionalities on the surface of polymeric beads. Secondly, the so-prepared carriers were modified in course of a nucleophilic attack on chlorine (derived from the $–CH_2Cl$ groups) by amino moiety obtaining the *core-shell* type resins. The general concept of synthesis was shown in Figure 1.

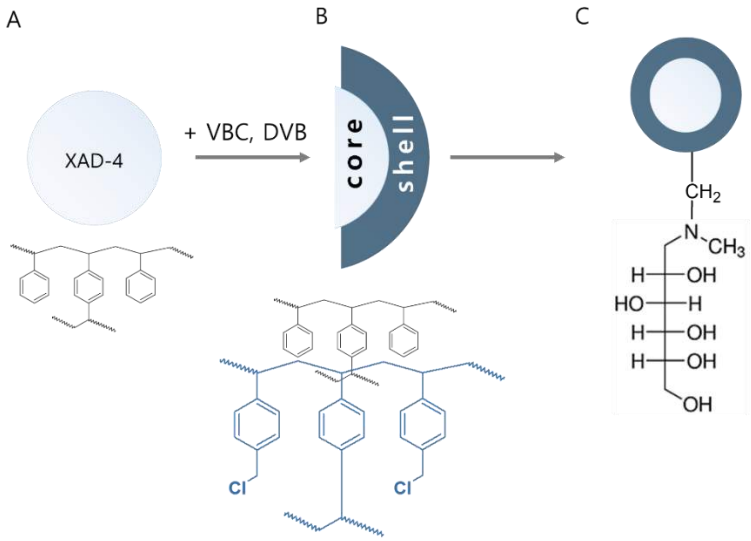


Fig. 30. Schematic of "core-shell" type ion exchange resins synthesis (Cyganowski et al., 2015).

The characteristics of the "core-shell" type ion exchange resins (2PTN) were summarized in Table 1.

Table 1. Characteristics of "core-shell" type cheating ion exchange resins (Cyganowski et al., 2015).

Support	Solvents	Cl(1)[a]	**Resin**	W[b]	Cl(2)[c]	Cl(3)[d]	N[e]
2PT	sol Toluene + non-sol dodecyl alcohol	2.20	**2PTN**	0.23	1.93	1.99	0.62

[a] Chlorine content in the supports before modification process [mmol·g^{-1}]
[b] 0.001M HCl regain [g·g^{-1}]
[c] Unreacted chlorine (covalently bonded) after modification process [mmol·g^{-1}]
[d] Total chlorine content (sum of ionic chlorine and covalently bonded chlorine) [mmol·g^{-1}]
[e] Nitrogen content [mmol·g^{-1}]

Batchwise adsorption tests for boron

In the first stage studies, batch adsorption tests were carried out with model boric acid solution (10 mg B/L, pH: 6.2) using 2PTN and commercial boron selective chelating resin Diaion CRB 05. For this, 25 mL of model boric acid solution was contacted with ion exchange resins using different amounts of dry resins (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, and 0.8 g) by continuous shaking at 25°C for 24 h.

In the second stage studies, batch adsorption studies were performed by using geothermal water under the same experimental conditions.

The properties of 2PTN and Diaion CRB 05 resins used were given in Tables 1 and 2, respectively. Characteristics of geothermal water were summarized in Table 3.

For boron analysis, spectrophotometric curcumin method was followed by using Jasco V-530 model spectrophotometer.

Table 2. Properties of Diaion CRB 05.

Property	**Diaion CRB 05**
Shipping density (g/L, approx.)	770
Water content (%)	43 - 53
Effective size (mm)	>0.355
Resin type	Chelating resin
Functional group	(R-N(CH_3)-C_6H8$(OH)_5$)
Matrix	Styrene-DVB

Chemical structure

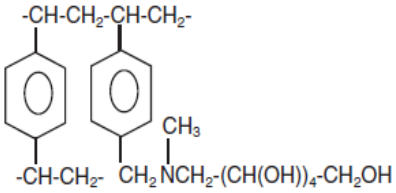


Table 3. Characteristics of geothermal water sample

Parameters	Unit	B-10A (31.07.2018)
*** pH**	-	8.40
*** Conductivity**	µS/cm	1721
*** TDS**	mg/L	863
*** Salinity**	‰	0.87
$^{\Delta}$ $(HCO_3)^-$	mg/L	655
• Li^+	mg/L	1.24
◈ Na^+ (AAS)	mg/L	309.6
◈ K^+ (AAS-IC)	mg/L	27.9 – 26.0
• NH_4^+	mg/L	2.94
• Ca^{2+}	mg/L	29.76
◈ Mg^{2+} (AAS-IC)	mg/L	7.11 – 7.55
• F^-	mg/L	6.34
• Cl^-	mg/L	209.7
• NO_3^-	mg/L	2.22
• SO_4^{2-}	mg/L	161.6
◆ B (Curcumin)	mg/L	10.9
▪ SiO_2	mg/L	118.9
$^{\triangle}$Cr	mg/L	0.0005
$^{\triangle}$Mn	mg/L	0.0234
$^{\triangle}$Fe	mg/L	0.0410
$^{\triangle}$Ni	mg/L	<0.001
$^{\triangle}$As	mg/L	0.160
$^{\triangle}$Cd	mg/L	<0.0001

TDS: Total Dissolved Solids
* Hach Lange HQ14D model multimeter
Δ Titrimetric method
◈ Shimadzu AA-7000 model atomic absorption spectrophotometer
• Shimadzu Prominence HIC-SP model ion chromatography device
◆ Jasco V-530 model uv/vis spectrophotometer
▪ Hach Lange spectrophotometer (Silica 3 Reagent Powder Pillows)
⌂ Agilent Technologies 7900 model ICP-MS

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the results of boron removal from model boric acid solution by "core-shell" type N-methyl-D-glucamine functionalized ion exchange resin 2PTN and Diaion CRB 05 as a function of resin concentration. In order to reduce boron concentration in the solution below 1 mg/L, resin concentration needed for 2PTN resin was 16 g/L while 2 g/L of resin concentration was enough for Diaion CRB 05 resin.

According to the results of batch adsorption tests performed with geothermal water, optimum concentration of ion exchange resin was 4 g/L for Diaion CRB 05 with a 98.2% of boron removal. In the case of "core-shell" type N-methyl-D-glucamine functionalized ion exchange resin (2PTN), a 96% of boron removal was achieved by using 16 g/L of resin concentration. Boron removal was 67% when 4 g/L of 2PTN resin was employed.

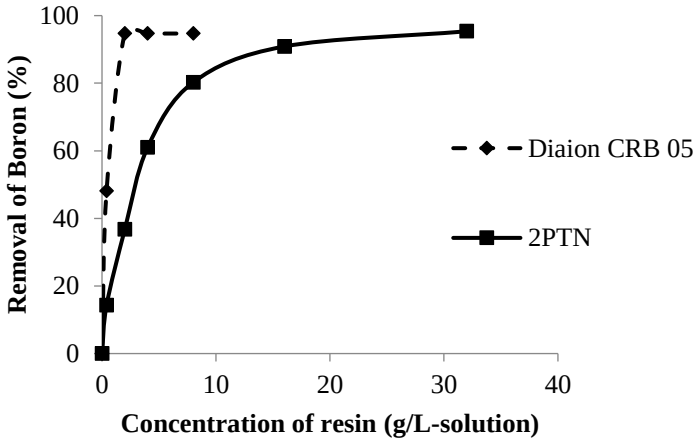


Fig. 31. Boron removal from model boric acid solution by "core-shell" type N-methyl-D-glucamine functionalized ion exchange resin 2PTN and Diaion CRB 05.

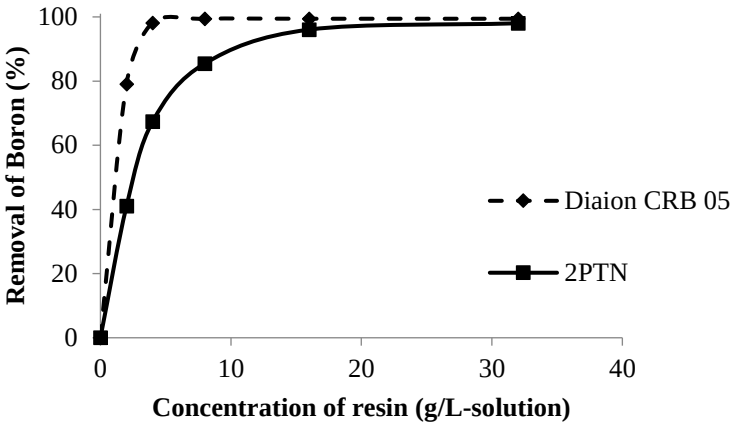


Fig. 32. Boron removal from geothermal water by "core-shell" type N-methyl-D-glucamine functionalized ion exchange resin 2PTN and Diaion CRB 05.

CONCLUSIONS

Novel "core-shell" type N-methyl-D-glucamine functionalized ion exchange resin 2PTN was considered to have a good potential for boron separation from water. Since the performance of 2PTN was similar both in model boric acid solution and in geothermal water, it was considered that selectivity of 2PTN for boron can be considerably high as well.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research has been financially supported by bileteral collaboration programme (TUBITAK-NCBR-2549) between Turkey and Poland (Project No: TÜBİTAK 117M023). E. Altıok is grateful for the PhD scholarship of Turkish Higher Education Council (YÖK 100-2000). We thank Izmir Geothermal Co. for the kind support to get geothermal water samples. We also acknowledge Mitsubishi Chem., Japan for Diaion CRB 05.

REFERENCES

Boron Separation Processes (Eds. N.Kabay, M.Bryjak, N.Hilal), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2015).

Geothermal Water Management (Eds. J.Bundschuh, B.Tomaszewska), CRC Press, London, UK (2018).

P. Cyganowski, D. Jermakowicz-Bartkowiak, J. Chęcmanowski, M. Kujawska, M. Bryjak (2015), New core-shell type polymeric supports based on the Amberlite XAD-4 adsorbent: A novel synthesis procedure, Chin. J. Chem., 33, 594-600.

P. Cyganowski, D. Jermakowicz-Bartkowiak (2016), Synthesis and studies on core–shell type anion exchange resins based on a hybrid polymeric support, J. App. Poym. Sci., 43841.

Effect of operational parameters for boron removal from geothermal water by reverse osmosis (RO) membranes

Enver Güler[1], Görkem Öner[2], Nalan Kabay[2], Mithat Yüksel[2]

[1] Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Atılım University, 06830 Ankara, Turkey
(e-mail: enver.guler@atilim.edu.tr)

[2] Department of Chemical Engineering, Ege University, 35100 Izmir, Turkey
(e-mail: nalan.kabay@ege.edu.tr)

ABSTRACT

This study investigates the application of lab-scale reverse osmosis (RO) process for removal of boron from geothermal water as boron has detrimental effects for some plants at high concentrations. Among widely-studied operating parameters such as pressure, membrane type and flow rate, pH of the feed has also been realized as performance determining factor in RO process. Moreover, product waters from the process are evaluated according to their potential use as potable or irrigation waters and also as feed for energy generating processes from salinity gradients, such as reverse electrodialysis (RED) and capacitive mixing (CAPMIX) processes.

INTRODUCTION

In addition to desalination of seawater or brackish waters for drinking water production, desalination of geothermal water is also being considered in arid areas mainly for irrigation purposes. Nevertheless, the presence of some elements especially boron, which exists at high concentrations in geothermal waters, prevents its direct use as irrigation or potable water. Although boron is essential for plant growth as a micronutrient, it can be detrimental for some plants at high concentrations in irrigation water so, the excess amount of boron should be removed from geothermal water.

Reverse osmosis (RO) is the most widely studied membrane process for desalination. It is able to remove more than 99% of seawater salts (Redondo et al., 2003). Nevertheless, conventional RO membranes are able to remove nearly 40-80% of boron (Guler et al, 2009; Taniguchi et al., 2001; Rodríguez Pastor et al, 2001). Low level of boron removal is mostly due to the smaller molecular size of boric acid passing easily through RO membranes. Therefore, formation of borates (i.e. $B(OH)_4^-$) at elevated pH is usually an effective method to increase the boron removal rate in seawater. For instance, a shift to pH 10 elevates rejection of SW membranes to about 99% and BW membranes to 93%. At pH 11, rejection increased to 99% for BW and 99.5% for SW membranes (Busch et al., 2003). A similar approach can also be applied for geothermal water treatment, where boron problem is more critical since they have higher boron concentrations than those in seawater or brackish waters. Yet, there are few researchers investigating boron removal from geothermal water (Badruk et al., 1999; Kabay et al., 2004; Recepoğlu et al., 2018; Recepoğlu et al., 1991; Koseoglu et al., 2010; Öner et al., 2011; Öner, 2010).

This study reports the application of lab scale cross-flow flat sheet RO process for removal of boron, salt and silica from geothermal water (Fig. 1). Operational parameters such as pressure, membrane type, feed water characteristics and pH of feed water affect the removal performance

of the boron, salt and silica. Among those parameters, pH is definitely one of the most dominating factors, especially, on boron removal that mainly depends on the charged species. In this work, boron removal from geothermal water using RO process was investigated to obtain the permissible level of boron in the product water which would be reused for irrigation purposes. Salt and silica removal was also monitored to realize the versatility of the process.

METHODS

Geothermal water samples and membranes

The geothermal water samples used as feed in RO experiments were taken from Izmir geothermal sites. The feed was roughly filtered by using Millipore Durapore membranes with 5 µm of pore size. The chemical composition of prefiltered geothermal water is given in Table 1.

Table 1: Chemical composition of the prefiltered geothermal water (Öner, 2010).

Cations	**Concentration (mg/L)**	**Anions**	**Concentration (mg/L)**
Na^+	364	Cl^-	160
K^+	34.1	SO_4^{2-}	185
Ca^{2+}	12.1	F^-	2.55
Mg^{2+}	1.11	HCO^{3-}	635
Parameters		**Value**	
pH		8.5	
Conductivity (µS/cm)		1807	
TDS (mg/L)		903	
Salinity (‰)		0.91	
Turbidity(NTU)		0.64	
Si (mg/L)		65.0-72.0	
B (mg/L)		10.20-10.90	

TDS, conductivity, salinity and temperature measurements were performed by portable Mettler Toledo conductivity meter. pH values of water samples were measured by a portable digital pH meter (WTW pH 315i/SET). Boron concentrations were determined by spectrophotometric analysis. Silica analysis was performed by a test kit (Spectroquant Nova 60). Cation and anion concentrations were determined by atomic absorption spectrophotometer (Varian 10 Plus) and ion chromatography (Shimadzu LC-10 Ai), respectively.

Membrane tests with cross-flow flat sheet RO system

In experimental studies, lab-scale cross flow flat sheet reverse osmosis test unit (SEPA CF II GE Osmonics) was employed. A SEPA CF II membrane element cell (Figure 1) accommodates any 19 cm x 14 cm (7.5-inch x 5.5-inch) flat sheet membrane for a full 140 cm^2 (22-in^2) of effective area. The membrane test system consists of a high-pressure pump equipped with digital variable frequency drive to adjust feed flow rate, membrane cell, membrane cell holder, concentrate control valve, hydraulic hand pump, pressure indicators in the membrane cell and cell holder, feed tank and connections/tubings. In this study, one type of RO membrane (AG BWRO, GE Osmonics) with a flat sheet configuration was used.

For natural pH (pH of 8.5) experiment, each new membrane was conditioned for about 2 hours to subject them to the experimental conditions. Following 2 h of conditioning step, the test unit was operated for another 8 h. For the pH adjusted test (with NaOH addition), the test unit was operated totally for 8 h without extra membrane conditioning period. Every 30 min, samples were taken from the feed tank, permeate and concentrate streams and their flow rate, temperature, electrical conductivity and TDS values were recorded. Before starting experiments, pH of the feed water was measured as well.

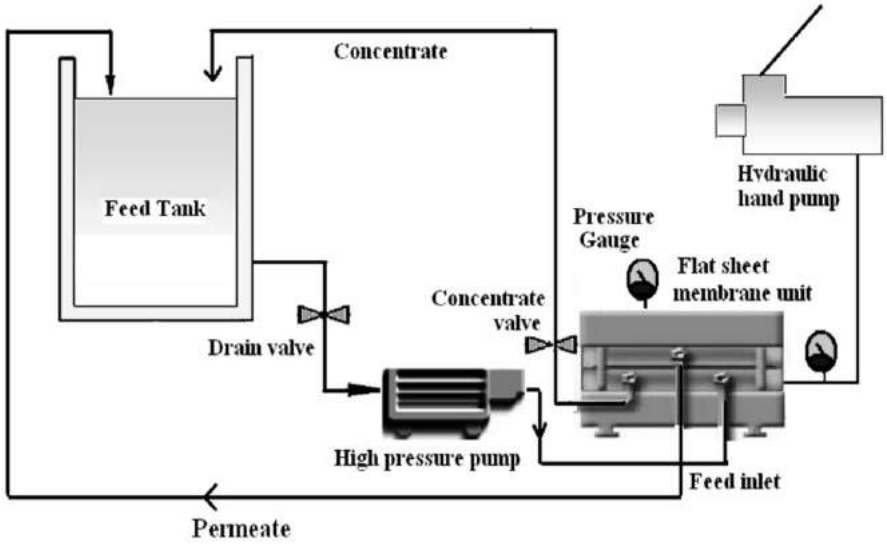


Fig. 1: Schematic of a cross-flow flat sheet membrane test system. Adapted from Öner, 2010.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of feed pH on permeate flux and solute rejections

To investigate the effect of pH on the permeate flux and solute (boron, salt, and silica) rejections, geothermal water (Table 1) was passed through AG BWRO membrane at 15 bar. Two different pH values were tested: 8.5 (natural pH of the geothermal water) and 10.5 (adjusted pH). The RO unit was operated for 8 h.

To adjust pH of 10.5 in the feed, NaOH was dissolved in a little volume of geothermal water and this solution was added to feed geothermal water which was being stirred at the same time to obtain a constant pH value. After pH adjustment, geothermal water samples were roughly filtered through a microfiltration membrane of 5 μm pore size prior the membrane tests.

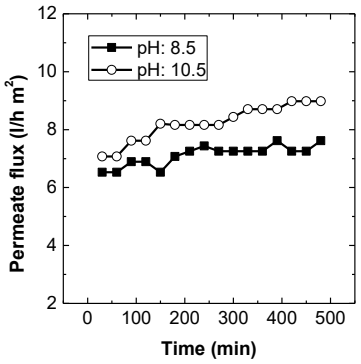


Fig. 2: Effect of pH on permeate flux.

In the literature, it was reported that increasing solute concentration of the feed side by adding NaOH results in an increase in osmotic pressure and concentration polarization, which both consequently decrease permeate flux by time (Koseoglu et al., 2010). In our study, NaOH used for elevating pH from 8.5 to 10.5 increased the solute concentration in the feed as well. TDS of feed increased about 1.6 times from 926 mg/L to 1443 mg/L. Nevertheless, it was observed that the increase in TDS value did not affect permeate flux significantly. Pre-filtration of geothermal water after pH adjustments presumably was effective to remove much of any particulate matters which tend to scale and cause fouling on the membrane surface at higher pH values. That resulted in an insignificant effect of pH on permeate flux.

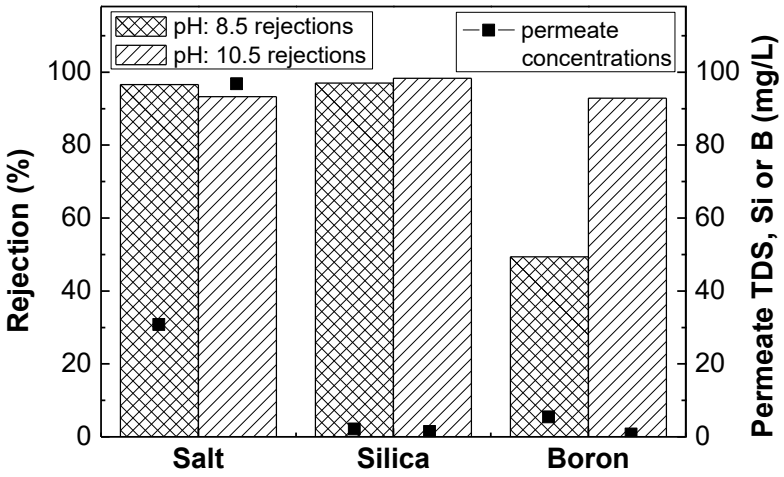


Fig. 3: Salt, silica and B removal at pH of 8.5 and 10.5 using AG BWRO membranes (GE Osmonics) at 15 bar operating pressure.

The positive impact of elevated pH levels on boron rejection is due to the shift towards the formation of charged (ionized) boron species. The acid dissociation constant (pKa) of boric acid is 9.2. Hence, the charged boron species are expected to be formed at pH values >9.2. For many compounds, it is known that charged species are rejected to a greater extent by RO membranes. This is also supported by finding higher boron rejections at pH of 10.5 than those at 8.5 at constant operating conditions. By increasing geothermal water pH from 8.5 to 10.5, boron rejection increased by 47%. It is realized that salt and silica removal is less reliant on pH than that for boron. Figure 3 shows removal levels of salt (TDS), silica and boron at a high pH value of 10.5. Highest value achieved for boron removal was 93% with a permeate concentration of 0.7 mg/L, which is more than sufficient to obtain product water from geothermal water for potable and irrigation purposes.

In addition to the possible use of the permeate as potable or irrigation water, the concentrate produced in this work has also potential to be used as feed to energy generating salinity gradient processes such as reverse electrodialysis (RED) and capacitive mixing (CAPMIX). RED uses two feed streams having different salinities and generates electric power from the mixing of those streams using ion exchange membranes (Cipollina and Micale, 2016; Guler, 2014; Güler and Nijmeijer, 2018; Vermaas et al., 2011; Rijnaarts, 2018). On the other hand, CAPMIX uses electrodes dipped in a saline solution where the concentration is changed (Cipollina and Micale, 2016; Bryjak et al., 2018; Rica et al., 2013; Brogioli et al., 2013; Bijmans et al., 2012). Charging-discharging cycles provide a potential rise in this technique. A common property of both technologies is that a high-salinity solution is required as feed. For that purpose,

concentrates of RO that have an abundance of ions can be a nice option. However, the quality of those streams should be carefully checked as well as the low-salinity solution that will be coupled to create a desired salinity gradient for energy generation.

CONCLUSIONS

By applying pressure of 15 bar only, the concentration of boron in RO permeate of geothermal water was reduced to below 1 mg/L at elevated pH value of 10.5. The results suggested that boron, salt and silica were removed effectively from geothermal water by AG BWRO membrane; and desalinated geothermal water, i.e. RO permeate, could be used as potable or irrigation water. On the other hand, the concentrate produced can be used as a salty stream to create salinity gradients for potential salinity gradient energy generation by recently developed techniques like reverse electrodialysis (RED) and capacitive mixing (CAPMIX).

ACKNOWLEDGMENTS

This study has been financially supported by a grant TUBITAK-NCBR bilateral project (Project number: 117M023). We are grateful to TUBITAK for the support. The authors would also like to acknowledge BOREN (National Boron Research Institute, Turkey) (Project No. 2008-G-0192) and Ege University Research Foundation (2009-MUH-047) to collect some data on the subject research in the past.

REFERENCES

Badruk, M., Kabay, N., Demircioglu, M., Mordogan, H., Ipekoglu, U., Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. I. Batch sorption-elution studies, Sep. Sci. Technol., 2553-2569, 1999.

Bijmans, M.F.M., Burheim, O.S., Bryjak, M., Delgado, A., Hack, P., Mantegazza, F., Tenisson, S., Hamelers, H.V.M., CAPMIX - Deploying capacitors for salt gradient power extraction, Energy Procedia, 108-115, 2012.

Brogioli, D., Ziano, R., Rica, R.A., Salerno, D., Mantegazza, F., Capacitive mixing for the extraction of energy from salinity differences: Survey of experimental results and electrochemical models, J. Colloid Interface Sci., 457-466, 2013.

Bryjak, M., Kabay, N., Güler, E., Tomaszewska, B., Concept for energy harvesting from the salinity gradient on the basis of geothermal water, WEENTECH Proc. Energy. 4, 88–96, 2018.

Busch, M., Mickols, W.E., Jons, S., Redondo, J., De, W, J., Presenter, Filmtec Membranes-Boron removal in sea water desalination, Lenntech, Int. Desalin. Assoc. 3–39, 2003.

Cipollina, A., Micale, G., Sustainable Energy from Salinity Gradients, Elsevier, 2016.

Guler, E., Piekacz, J., Ozakdag, D., Kujawski, W., Arda, M., Influence of the chosen process parameters on the efficiency of seawater desalination: SWRO pilot plant results at Urla Bay seashore, Desalin. Water Treat. 5, 167–171, 2009.

Guler, E., Anion exchange membrane design for reverse electrodialysis. PhD. Thesis, Universiteit Twente, 2014.

Güler, E., Nijmeijer, K., Reverse Electrodialysis for Salinity Gradient Power Generation: Challenges and Future Perspectives, J. Membr. Sci. Res. 4, 108–110, 2018.

Kabay, N., Yilmaz, I., Yamac, S., Samatya, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Arda, M., Sağlam, M., Iwanaga, T., Hirowatari, K., Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory tests, React. Funct. Polym., 163-170, 2004.

Koseoglu, H., Harman, B.I., N.O. Yigit, Guler, E., Kabay, N., Kitis, M., The effects of operating conditions on boron removal from geothermal waters by membrane processes, Desalination. 258, 72-78, 2010.

Öner, Ş.G., Kabay, N., Güler, E., Kitiş, M., Yüksel, M., A comparative study for the removal of boron and silica from geothermal water by cross-flow flat sheet reverse osmosis method, Desalination. 283, 10-15, 2011.

Öner, Ş.G., Removal of Boron from Geothermal Water by Cross Flow Flat Sheet Reverse Osmosis Process, MS Thesis, Ege University, 2010.

Recepoğlu, Y.K., Kabay, N., Ipek, I.Y., Arda, M., Yüksel, M., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models, Desalination. 437, 1–6, 2018.

Recepoğlu, O., Beker, Ü., A preliminary study on boron removal from Kizildere/Turkey geothermal waste water, Geothermics. 20, 83–89, 1991.

Redondo, J., Busch, M., De Witte, J.P., Boron removal from seawater using FILMTEC TM high rejection SWRO membranes, Desalination. 156, 229–238, 2003.

Rica, R.A., Ziano, R., Salerno, D., Mantegazza, F., Bazant, M.Z., D. Brogioli, Electro-diffusion of ions in porous electrodes for capacitive extraction of renewable energy from salinity differences, Electrochim. Acta., 304-314, 2013.

Rijnaarts, T., The role of membranes in the use of natural salinity gradients for reverse electrodialysis. PhD Thesis, University of Twente, 2018.

Rodríguez Pastor, M., Ferrándiz Ruiz, A., Chillón, M.F., Prats Rico, D., Influence of pH in the elimination of boron by means of reverse osmosis, Desalination, 145-152, 2001.

Taniguchi, M., Kurihara, M., Kimura, S., Boron reduction performance of reverse osmosis seawater desalination process, J. Memb. Sci. 183, 259–267, 2001.

Vermaas, D.A., Saakes, M., Nijmeijer, K., Power generation using profiled membranes in reverse electrodialysis, J. Memb. Sci. 385–386, 234–242, 2011.

Removal of Boron from Geothermal Water by Sequential Reverse Osmosis (RO) and Ion Exchange Processes

Esra Altıok[1], Fatma Şen[1,2], Joanna Wolska[3], Nalan Kabay[1*], Marek Bryjak[3*], Müşerref Arda[4], Mithat Yüksel[1]

[1]Ege University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, İzmir, Turkey
(e-mail: nalan.kabay@ege.edu.tr)
[2]Ege University, Graduate School of Science and Technology,
Division of Material Science and Engineering, İzmir, Turkey
[3]Wroclaw University of Science and Technology, Department of Polymer and Carbon Materials, Wroclaw, Poland
(e-mail: marek.bryjak@pwr.edu.pl)
[4]Ege University, Faculty of Science, Chemistry Department, İzmir, Turkey

ABSTRACT

In this study, boron removal from geothermal water was investigated by using sequential reverse osmosis (RO) and ion exchange processes. During RO study, flat sheet Dow XLE RO membrane was employed by using Sepa CF II membrane test system applying 20 bar of pressure. The average boron concentration remained in permeate was 3.98 mg/L which is above permissible level for irrigation water. For this reason, some tests were carried out for elimination of boron from permeate and also from concentrate of RO process. Commercially available boron selective chelating ion exchange resin (Diaion CRB 05) and the N-methyl-D-glucamine functionalized gel-like resin (2JW) synthesized by membrane emulsification method in Poland were used for removal of boron from both permeate and concentrate streams of RO operation. It was possible to reduce boron concentration in both streams below permissible level for agricultural irrigation (<1 mg/L) using both Diaion CRB 05 and 2JW resins.
According to the results obtained, a 97.2% of boron removal was achieved from the RO concentrate stream of geothermal water with 2 g/L of the gel type ion exchange resin (2JW). For Diaion CRB05 resin, 4 g/L of resin concentration was needed to obtain a 97.8% of boron removal from RO concentrate stream. When the RO permeate of geothermal water was used in adsorption study, a 2 g/L of resin concentration was sufficient for 96% of boron removal by both ion exchange resins.

INTRODUCTION

Geothermal water is used mostly for heating purposes, greenhouses, agriculture, for generation of warm water, therapeutic and recreational purposes, and to generate electricity in power stations. After extracting the thermal energy, the cooled water turns to problematic fluid due to its salinity and content of harmful components. Geothermal water can be processed to get safe product water without such elements as arsenic or boron. Reverse osmosis (RO) installations are commonly used for such task. When product water is used for irrigation, industry or household purposes, the concentrated brine remained is blended with untreated water and re-injected back to underground. That methodology causes accumulation of unwanted components that can infiltrate into the underground aquifers (Bundschuh and Tomaszewska, 2018).
By using some treatment methods such as precipitation, coagulation, adsorption, electrocoagulation, ion exchange and membrane processes, boron could be removed from geothermal water. Membrane processes, especially RO, are highly effective for desalination and elimination of unwanted contaminants from water. On the other hand, RO has some

disadvantages in industrial applications due to the discharge of concentrate (brine) solution having high concentrations of impurities (Kabay, 2015).
Boron selective chelating ion exchange resins prepared from macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) by functionalization with N-methyl-D-glucamine (NMDG) are highly effective for boron removal from geothermal water (Kabay et al., 2010).
Reactive polymer matrix of boron selective chelating ion exchange resins can be also prepared by polymerization of styrene, vinylbenzyl chloride and divinylbenzene. For this, the monomer mixture is filtered through a porous membrane and polymerized by membrane emulsification. The last step of sorbent synthesis is functionalization of the resulting polymer matrix with N-methyl-D-glucamine as the boron selective ligand (Wolska and Bryjak, 2013).
In this study, removal of boron from geothermal water with a boron concentration of 9.6 mg/L was investigated by reverse osmosis (RO) method first. Following RO stage, adsorption tests were carried out for elimination of boron from both concentrate and permeate streams of RO process. For this, commercially available boron selective chelating ion exchange resin (Diaion CRB 05) and novel N-methyl-D-glucamine functionalized gel-like resin (2JW) synthesized by membrane emulsification method were employed.

METHODS

Treatment of geothermal water by RO

Geothermal water sample (B-10 A) was obtained from Izmir Geothermal Energy, Co. Characteristics of geothermal water were summarized in Table 1. For RO filtration, geothermal water was passed through a lab-scale SEPA CF II GE-Osmonics model cross-flow flat-sheet membrane test system (Fig. 1). For RO test, a polyamide thin film composite RO membrane (Dow XLE RO) was employed by applying 20 bar of pressure and keeping the concentrate flow rate as 96 L/h throughout the study. Properties of Dow XLE RO membrane were given in Table 2. During RO study, permeate and concentrate samples collected were used in adsorption tests.

Synthesis of novel ion exchange resins (2JW)

The S-VBC-DVB polymer matrix was prepared using vinylbenzyl chloride (VBC), styrene (S) and divinylbenzene (DVB) by membrane emulsification method followed by suspension polymerization. The obtained polymers have 6 wt.% of crosslinking agent. Membrane emulsification process was carried in a unit supplied by Micropore Ltd. equipped with metal membrane with regularly arranged pores of 5 μm size. The droplets of monomers were polymerized according to the suspension polymerization protocol (Wolska and Bryjak, 2011).
The ion exchange resins (2JW) were prepared by functionalization of polymer matrix. For this, the polymer matrix was swollen in dioxane:water (50:50) mixture first and then reacted with N-methyl-D-glucamine for functionalization. The reaction was carried out for 2 h (Wolska and Bryjak, 2011).
The properties and the synthesis steps of 2JW gel-type ion exchange resin were shown in Table 3 and Fig.2, respectively.

Table 1. Characteristics of geothermal water sample used for RO test

Parameters	Unit	B-10A (31.07.2018)
*** pH**	-	8.40
*** Conductivity**	µS/cm	1721
*** TDS**	mg/L	863
*** Salinity**	‰	0.87
$^{\Delta}$ $(HCO_3)^-$	mg/L	655
• Li^+	mg/L	1.24
◈ Na^+ (AAS)	mg/L	309.6
◈ K^+ (AAS-IC)	mg/L	27.9 – 26.0
• NH_4^+	mg/L	2.94
• Ca^{2+}	mg/L	29.76
◈ Mg^{2+} (AAS-IC)	mg/L	7.11 – 7.55
• F^-	mg/L	6.34
• Cl^-	mg/L	209.7
• NO_3^-	mg/L	2.22
• SO_4^{2-}	mg/L	161.6
◆ B (Curcumin)	mg/L	10.9
▪ SiO_2	mg/L	118.9
$^{\Delta}$Cr	mg/L	0.0005
$^{\Delta}$Mn	mg/L	0.0234
$^{\Delta}$Fe	mg/L	0.0410
$^{\Delta}$Ni	mg/L	<0.001
$^{\Delta}$As	mg/L	0.160
$^{\Delta}$Cd	mg/L	<0.0001

TDS: Total Dissolved Solids
* Hach Lange HQ14D model multimeter
$^{\Delta}$ Titrimetric method
◈ Shimadzu AA-7000 model atomic absorption spectrophotometer
• Shimadzu Prominence HIC-SP model ion chromatography device
◆ Jasco V-530 model uv/vis spectrophotometer
▪ Hach Lange spectrophotometer (Silica 3 Reagent Powder Pillows)
$^{\Delta}$ Agilent Technologies 7900 model ICP-MS

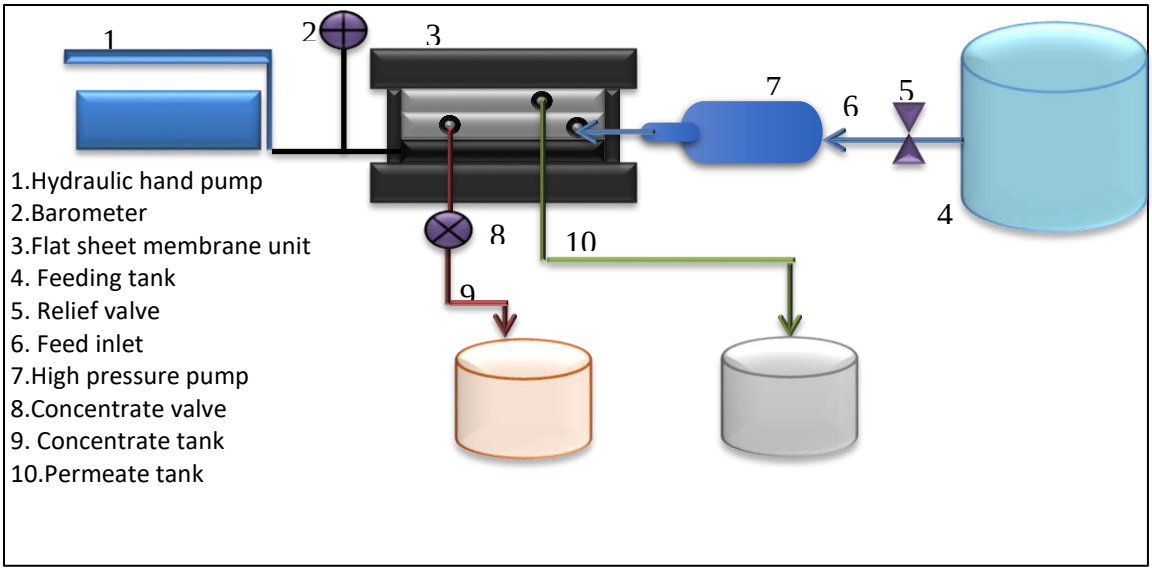


Fig. 1. SEPA CF II GE-Osmonics model cross-flow RO test system

Table 2. The properties of the DOW XLE BWRO membrane (Dow Chemical)

Membrane	DOW XLE BWRO
Manufacturer	Dow (FilmTech)
Maximum application pressure (bar)	41
Maximum temperature (°C)	45
Application pH range	2.0-11.0

Table 3. Properties of 2JW resin synthesized in Poland (Wolska and Bryjak, 2011)

Parameters	**2JW**
Structure	Expanded gel
Composition	VBC/DVB
The amount of DVB (%)	2.5
P	Toluen
W_{H2O} (%)	78
Z_{Cl} (mmol/g)	0
Z_N(mmol/g)	2.3
IEC (mmol/g)	2.3

VBC: vinylbenzyl chloride,
S: styrene,
DVB: divinylbenzene (crosslinking agent),
W_{H2O}: Water regain,
Z_{Cl}: chloride content,
Z_N: nitrogen content,
IEC: ion exchange capacity,
P: porous agent

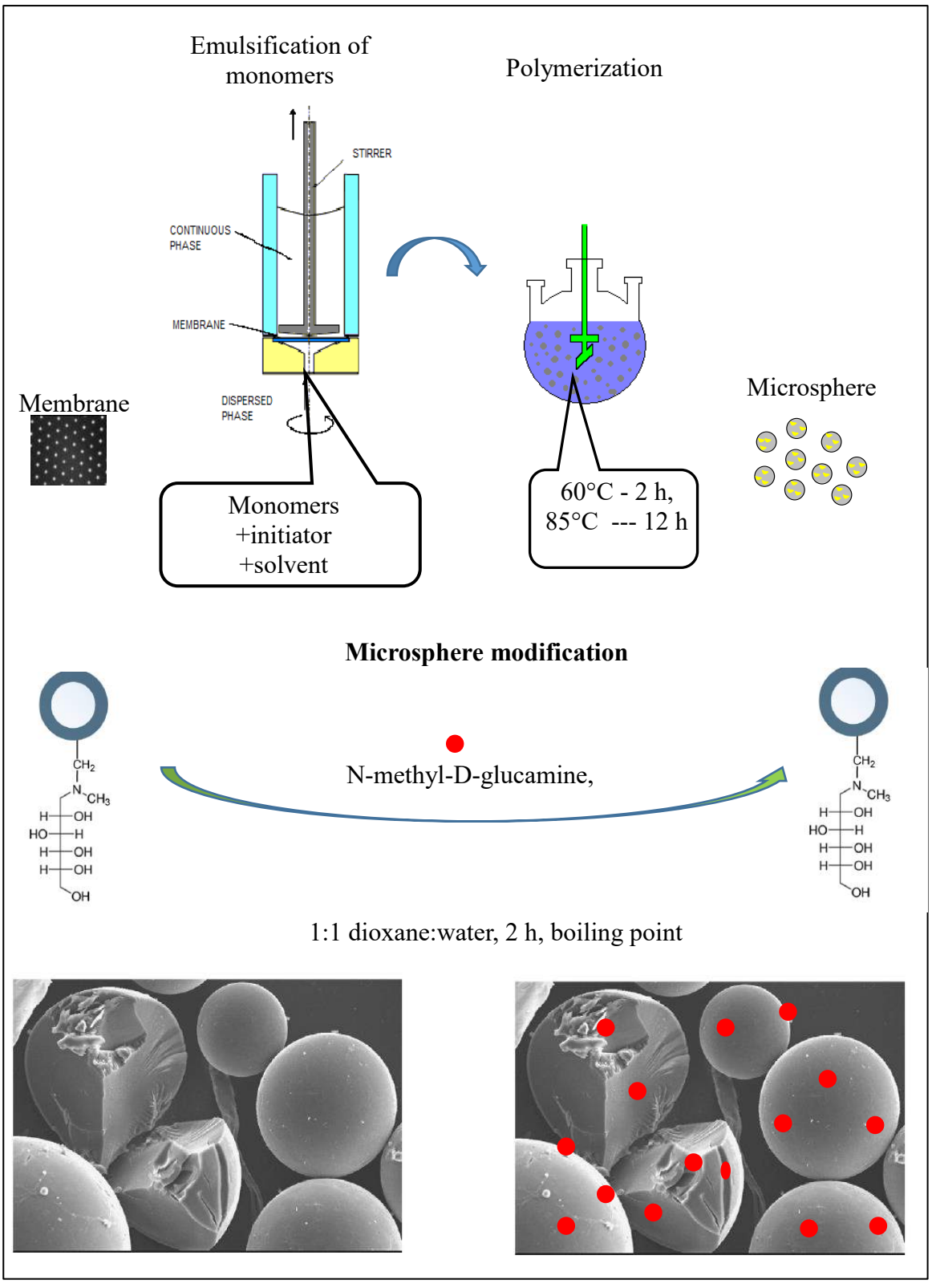
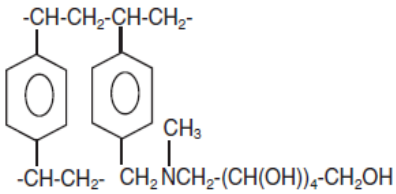


Fig. 2. Production steps of 2JW resin (Wolska and Bryjak, 2011)

Batchwise adsorption tests

During RO filtration, the concentrate and permeate streams of RO membrane collected were used as feed for batch adsorption. Batch adsorption studies were carried out to determine the optimum concentrations of ion exchange resins for boron removal. For this, commercially available boron selective ion exchange resin (Diaion CRB05) and novel gel-like ion exchange resin (2JW) were used as adsorbents. Properties of Diaion CRB 05 were summarized in Table 4.
Different amounts (0.05, 0.1, 0.2, 0.4 and 0.8 g) of ion exchange resins were contacted with 25 mL of geothermal water RO concentrate (GW-ROC) and geothermal water RO permeate (GW-ROP) solutions individually. Adsorption tests were carried out at 25°C for 24 h at 70 rpm of stirring speed in water bath with continuous shaking. Boron concentrations of samples were analyzed by spectrophotometric curcumin method.

Table 4. Properties of Diaion CRB 05

Property	Diaion CRB 05
Shipping density (g/L, approx.)	770
Water content (%)	43 - 53
Effective size (mm)	>0.355
Resin type	Chelating resin
Functional group	(R-N(CH_3)-C_6H8$(OH)_5$)
Matrix	Styrene-DVB
Chemical structure	

RESULTS AND DISCUSSION

Geothermal water sample obtained from Izmir Geothermal Co. was used as a feed for RO study performed using FilmTech XLE BWRO RO membrane under an operating pressure of 20 bar. In this step, the permeate and concentrate samples were collected for the adsorption studies. The average conductivity, TDS, salinity, pH and boron concentration of feed, permeate and concentrate streams were listed in Table 5. Fig. 3 depicts the boron concentration vs. time plots for each streams. Average boron concentrations in permeate and concentrate streams were 3.98 mg/L and 9.82 mg/L, respectively. The boron concentrations of both streams were above the maximum permissible boron levels for drinking (2.4 mg/L) and irrigation (<1 mg/L) waters. Average removal of boron from geothermal water by RO was around 58%.
Since, the RO method was not sufficient in boron removal from geothermal waters, second step of separation was carried out for removal of boron from both permeate (GW-ROP) and concentrate (GW-ROC) streams by using ion exchange resins after RO process.

Table 5. The average conductivity, pH, salinity and TDS changes by RO treatment

	Conductivity (mS/cm)	TDS (mg/L)	Salinity (‰)	pH	Boron Concentration (mg/L)
Feed	1731	867	0.88	8.63	9.39
Permeate	37.0	17.4	0.02	8.70	3.99
Concentrate	1750	878	0.89	8.62	9.70

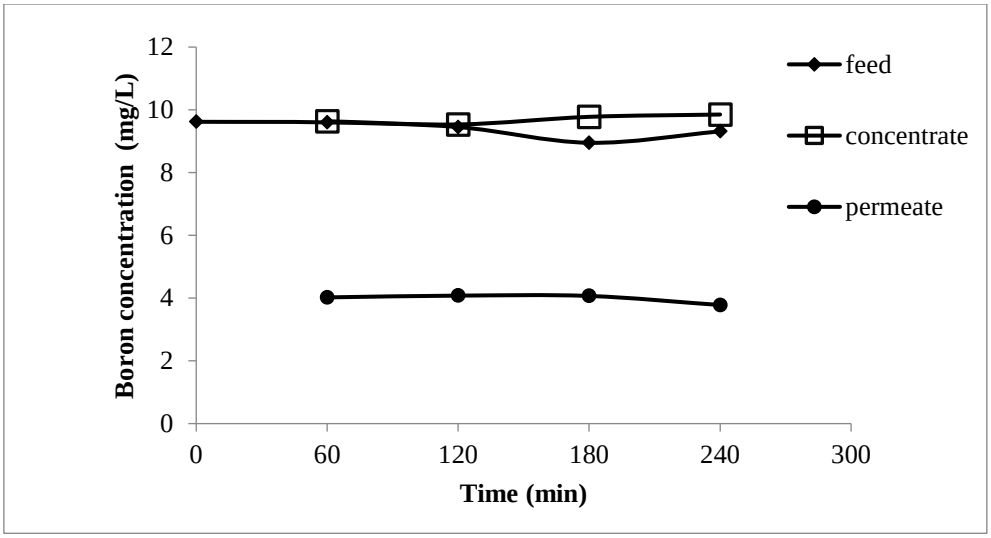


Fig. 3. Boron concentration vs. time plots

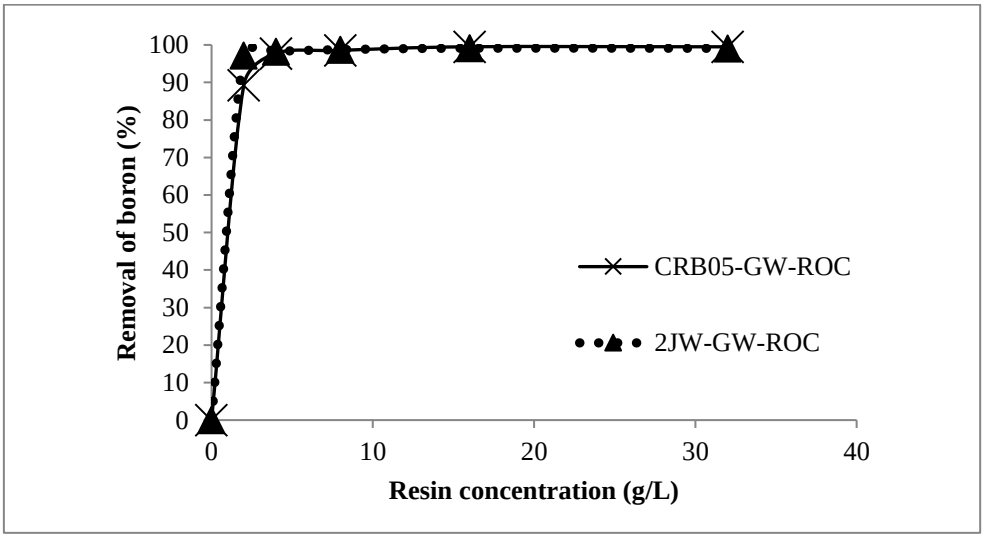


Fig. 4. Boron removal from GW-ROC by Diaion CRB 05 and 2JW resins

For this, commercial boron selective ion exchange resin (Diaion CRB 05) and novel gel-like ion exchange resin (2JW) were used in adsorption studies. The results obtained for GW-ROC and (GW-ROP) were shown in Figures 4 and 5, respectively. In order to reduce boron concentration below 1 mg/L, the resin concentration needed was only 2 g/L for 2JW resin whereas 4 g/L of Diaion CRB 05 should be employed for reducing boron concentration to the same level in GW-ROC. For GW-ROP, a 2 g/L of resin concentration for both resins was adequate to achieve < 1 mg/L of boron concentration in the solution.

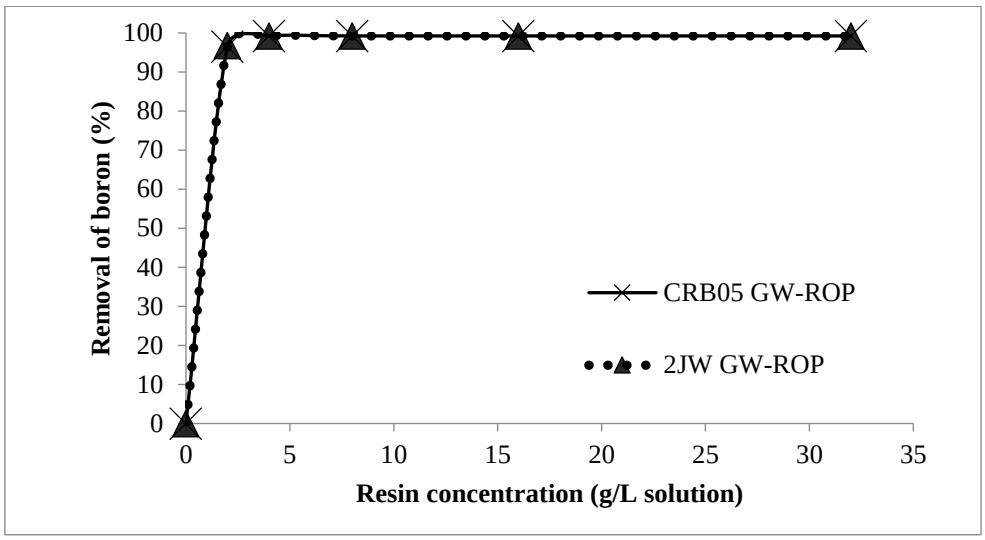


Fig. 5. Boron removal from GW-ROP by Diaion CRB 05 and 2JW resins

CONCLUSION

At geothermal water pH (8.40), boron mostly presents in nonionic boric acid form. Thus, a complete rejection of boron from geothermal water by only RO process is not possible due to small size of boric acid molecule that can easily diffuse through RO membrane as a nonoionic substance like water. In addition, removal of boron from concentrate stream of RO is essential before disposal of concentrate stream due to the environmental concerns. Using a sequential process including RO and ion exchange is a good alternative to achieve a good boron removal from both permeate and concentrate streams of RO operation applied for treatment of geothermal water.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research has been financially supported by bileteral collaboration programme (TUBITAK-NCBR-2549) between Turkey and Poland (Project No: TÜBİTAK 117M023).
E. Altıok is grateful for the PhD scholarship of Turkish Higher Education Council (YÖK 100-2000). We thank Izmir Geothermal Co. for geothermal water samples. We also acknowledge Mitsubishi Chem., Japan for Diaion CRB 05.

REFERENCES

Bundschuh, J., Tomaszewska, B. (Eds.) Geothermal Water Management, CRC Press, London, UK, 2018.

Product information-Dow FilmTec Extra Low Energy (XLE) elements for commercial systems (URL: https://www.dupont.com/content/dam/Dupont2.0/Products/water/literature/ 609-00349.pdf)
Kabay N., Boron removal from geothermal water using membrane processes. In Boron Separation Processes (Eds. Kabay N., Bryjak M., Hilal N.), Elsevier, pp.267-283, 2015.
Kabay N., Güler E., Bryjak M., Boron in seawater and methods for its separation- A review, Desalination 261, 212-217, 2010.
Wolska J., Bryjak M., Methods for boron removal from aqueous solutions- A review, Desalination 310, 18-24, 2013.
Wolska J., Bryjak M., Preparation of polymeric microspheres for removal of boron by means of sorption-membrane filtration hybrid, Desalination 283, 193-197, 2011.

Separation of boron and lithium from aqueous solution via bipolar membrane electrodialysis (BMED)-Effect of sample solution pH

Deniz İpekçi[1,4] , Samuel Bunani[1,2], Esra Altıok[1], Nalan Kabay[1*], Müşerref Arda[2], Kazuharu Yoshizuka[3], Syouhei, Nishihama[3]

[1]Ege University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Izmir, Turkey (e-mail: nalan.kabay@ege.edu.tr)

[2]Ege University, Faculty of Science, Chemistry Department, Izmir, Turkey

[3]The University of Kitakyushu, Faculty of Environmental Engineering, Department of Chemical Engineering, Kitakyushu, Japan

[4]Süleyman Demirel University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Isparta, Turkey

ABSTRACT

In this study, effect of the sample solution pH on removal and recovery of boron and lithium from aqueous solutions by BMED was investigated. Experimental studies were carried out with sample solution containing 1000 mg B/L and 340 mg Li/L. For these tests, MEGA EDBM-Z/4x10-0.8 model BMED system was used. According to the results obtained, pH of the sample solution influenced removals and recoveries of boron. When pH of the sample solution was adjusted to 10, removals and recoveries of boron increased remarkably. However, boron recovery is reduced to some extent at pH 11. On the other hand, there was not a great change in lithium removal and recovery when pH increased from 9.11 to 11 at the end of 2 h of experiment. Maximum removals of boron and lithium were obtained as 98% and 97% at 25 V with a sample solution of pH 11 by using 0.003 M HCl and 0.003 M NaOH solutions in acid and base compartments, respectively. Recoveries of boron and lithium were 56% and 64% at the same operating conditions. However, maximum boron and lithium recoveries obtained as 66% and 71% at pH 10.

INTRODUCTION

Boron is found in the form of boric acid or borate salts in the nature. Boron compounds are widely used in industry. Production of borosilicate glass, enamels, leather, detergents, cosmetics, insulation materials and textile-grade fibers, fire retardants, fertilizers, insecticides, disinfectants and drugs can be given as examples for application areas of boron (Özdemir et al., 2010).

In the literature, several methods have been reported for removal of boron from aqueous solutions. Ion exchange, adsorption, solvent extraction, capacitive deionization, electrocoagulation, membrane process and some hybrid processes are among them (Ozbey-Unal et al., 2018, Kluczka at al., 2015, Güler at al., 2011, Koltuniewicz et al., 2004, Sayiner et al., 2008 and Zhang et al., 2016). Especially, membrane processes and membrane based hybrid processes have been widely employed for removal of boron from aqueous solutions (Tang et al., 2017). Recently, some studies on boron removal from aqueous solutions by pressure driven membrane processes, membrane based hybrid processes and electro-membrane processes were reported in the literature (Vincenzo et al., 2017, Wang et al., 2018, Kabay et al., 2013 and Bunani et al., 2017).

The demand for lithium has been dramatically increasing due to its wide range of applications as a raw material for large-capacity rechargeable batteries, light aircraft alloys, and future nuclear fusion fuel (Yoshizuka et. al., 2006). Lithium appears in salt lake brines and several minerals (Chitrakar et al., 2001) and is recovered mainly from minerals (Ryabtsev et al., 2002). Seawater is also considered

as a vast source of lithium although the concentration of lithium in seawater is very low as 0.17 mg/L (Chitrakar et al., 2001).

Several methods such as ion exchange (Abe and Chitrakar, 1987; Miyai et al., 1988; 1994; 2000; Chitrakar et al., 2000; Khamizov et al., 1995), solvent extraction (Dang et al., 1978) and co-precipitation (Yanagase et al., 1983) have been investigated for the extraction of lithium from seawater, brine, and geothermal water. The adsorption method is suitable for recovery of lithium from seawater because certain inorganic ion-exchange materials show extremely high selectivity for lithium ions. In the past twenty years, several studies have been performed on the recovery of lithium from seawater and geothermal water using different types of inorganic ion exchangers. Among the inorganic ion exchangers examined, spinel-type hydrous manganese oxides were found to be potential materials because of their extremely high affinity toward lithium ion in the presence of co-existing alkaline and alkaline earth metal ions (Chitrakar et al., 2001; Yoshizuka et al., 2006). In addition, electrodialysis (ED), membrane capacitive deionization, bipolar membrane electrodialysis (BMED), adsorption and solvent extraction methods were also used for removal and recovery of lithium from aqueous solutions (Lee et al., 2017 and Parsa et al., 2015, Bunani et al., 2017 and İpekçi, 2018).

Conventional electrodialysis (ED) method including cation and anion exchange membranes is an electrically driven membrane process to produce process and drinking water from brackish water, to minimize industrial effluents, to produce salt and recover valuable materials (Xu et al., 2018 and Albornoz et al., 2019). BMED method is the modified type of ED method including bipolar membranes and ion exchange membranes. Bipolar membranes are special types of membranes that include both cation and anion exchange membranes combined with a hydrophilic layer. In BMED process, water dissociation occurs in hydrophilic layer of bipolar membranes. When an electrical potential is applied to BMED system, cations passed through the cation exchange membranes combine with hydroxyl ions coming from bipolar membranes. In a similar way, anions transported through the anion exchange membranes combine with hydrogen ions released from bipolar membranes. Production of acid and base from salt solution in addition to desalinated sample solution is achieved by this way (Strathmann et al., 2010).

In this study, BMED method was applied for simultaneous removal and recovery of boron and lithium from aqueous solutions. Particularly, the effect of sample solution pH on removal and recoveries of boron and lithium was investigated.

METHODS

The flow sheet of simultaneous removals and recoveries of boron and lithium from aqueous solutions by BMED process was shown in Figure 1. For experimental studies, MEGA EDBM-Z/4x10-0.8 model BMED system was employed. Properties of ion exchange membranes employed were summarized in Table 1. Model solutions used for BMED tests were prepared by using $Li_2B_4O_7.5H_2O$. Lithium and boron concentrations in the solution were kept constant as 340 mg/L and 1000 mg/L, respectively. The tests were conducted using 0.003 M HCl-0.003 M NaOH solutions in acid and base chambers under 25 V of electrical potential. In order to adjust pH of the sample solution, $LiOH.H_2O$ was added to the solution for having solutions with pH values of 10 and 11. Lithium was analyzed by Shimadzu AA7000 model atomic absorption spectrometer while Azomethine-H method was employed for boron analysis by using Jasco V-530 model spectrophotometer.

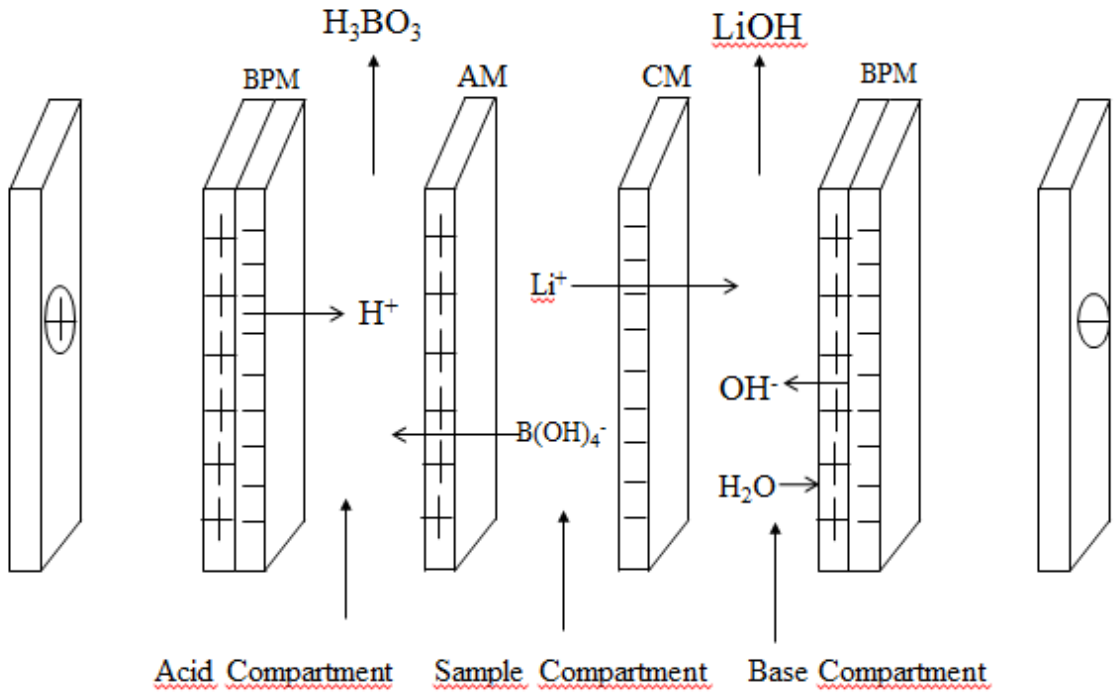


Fig. 1. Schematic of removal and recovery of lithium and boron from aqueous solution by BMED

Table 1. Characteristics of ion exchange membranes in MEGA model BMED system

Ion Exchange Membrane	**Cation exchange**	**Anion exchange**
Ion Exchange Group	$R^-SO_3^-$	$R^-(CH_3)_3N^+$
Matrix	Polyethylene	Polyethylene
Ion Exchange Capacity (meq/g)	2.2	1.8
Thickness (mm)		
Dry	<0.45	<0.45
Swelled	<0.70	<0.75
Electrical Resistance (ohm-cm^2)	<8	<7.5
Changes During Swelling (%)	CM	BPM
Thickness	<3	<3
Length	<4	<4
Width	<65	<65
Weight	<60	<65

RESULTS AND DISCUSSION

As seen in Table 1, removal of boron increased with increasing pH of feed solution. When pH of feed was adjusted as 10 and 11, maximum removals of boron from sample chamber were obtained as 94% and 98%, respectively. As shown in Figure 2, recovery of boron in acidic chamber increased by time at various pH of feed solution. On the other hand, the maximum recovery of boron was 66% at the end of 2 h of test when pH of sample solution was 10 but declined to 56% at pH 11 (Table 1). This was considered to be due to the fact that there was a competition between OH^- and $B(OH)_4^-$ ions in the solution.

Although a small decrease was obtained in lithium removal when pH increased from 9.11 to 10 and 11, we can conclude that there is a small influence of pH on removal of lithium as shown in Table 2. The maximum percent removals of lithium were 99, 95 and 97% at pH 9.11; 10 and 11, respectively. As observed in the case of boron recovery, lithium recovery also increased by time and reached the equilibrium in 2 h of test period (Figure 3). Maximum lithium recovery obtained was 73% at pH 9.11. The maximum recovery values for lithium were 71% at pH 10 and 64% at pH 11.

Table 2. Effect of pH on maximum removal and recovery of boron and lithium

				Removal (%)		**Recovery (%)**	
Acid-Base Chambers	**Electrical Potential (V)**	**Flow rate (L/h)**	**pH**	**Boron**	**Lithium**	**Boron**	**Lithium**
0.003 M HCl-0.003 M NaOH	25	50	9.11	74	99	59	73
0.003 M HCl-0.003 M NaOH	25	50	10	94	95	66	71
0.003 M HCl-0.003 M NaOH	25	50	11	98	97	56	64

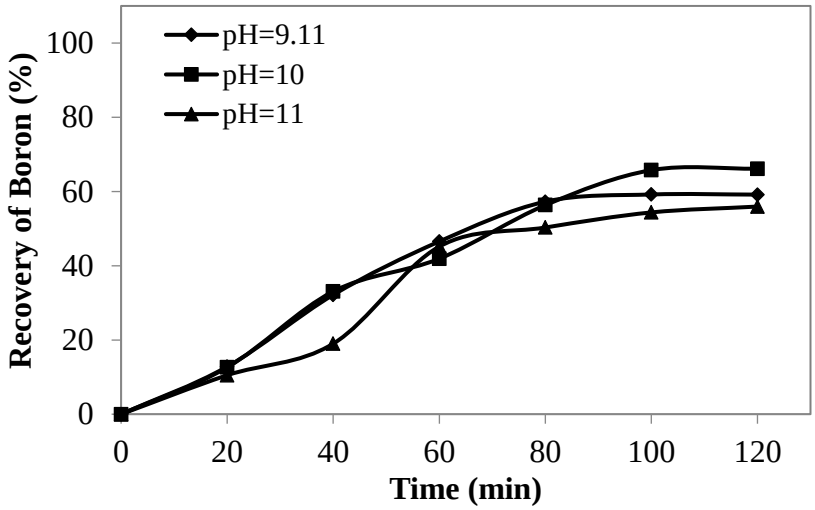


Fig. 2. Effect of pH on recovery of boron versus time

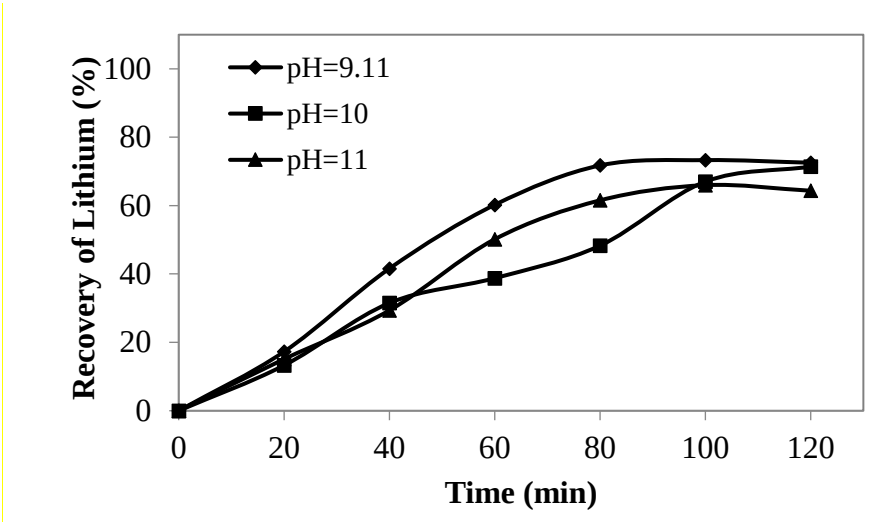


Fig. 3. Effect of pH on recovery of lithium versus time

According to the obtained results, it was clearly seen that pH of the sample solution affects removal and recovery of boron from the solution by BMED method. In the literature, Banasiak et al. (2009) studied on separation of boron by ED method. The authors reported that more boron could be separated with increasing pH of the feed solution. Bunani et al. (2017) also investigated the influence of pH on removal of boron by BMED method using PC-Cell BMED system. They observed that more boron can be separated and recovered by keeping sample solution at a pH level which is higher than pKa value of boric acid.

Linearization of kinetic data for boron and lithium removals at different pH values were given in Figures 4 and 5. A good linear relationship between In(C/Co) and time was obtained for both boron and lithium.

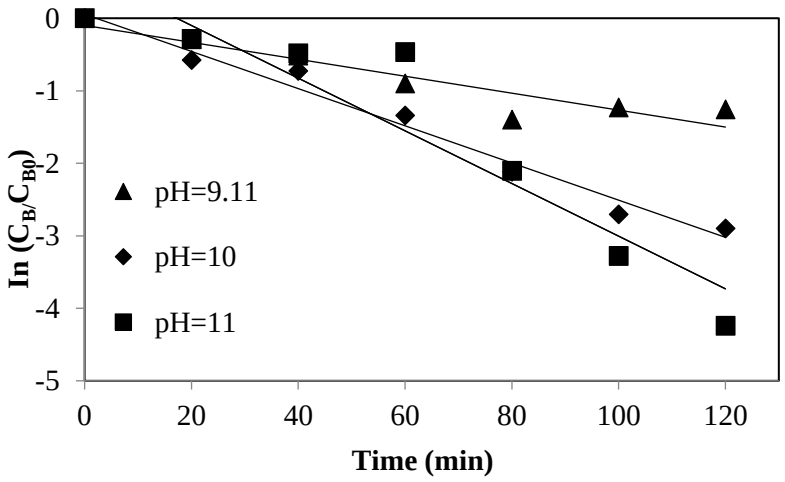


Fig. 4. Linearization of kinetic data for boron removal at different pH

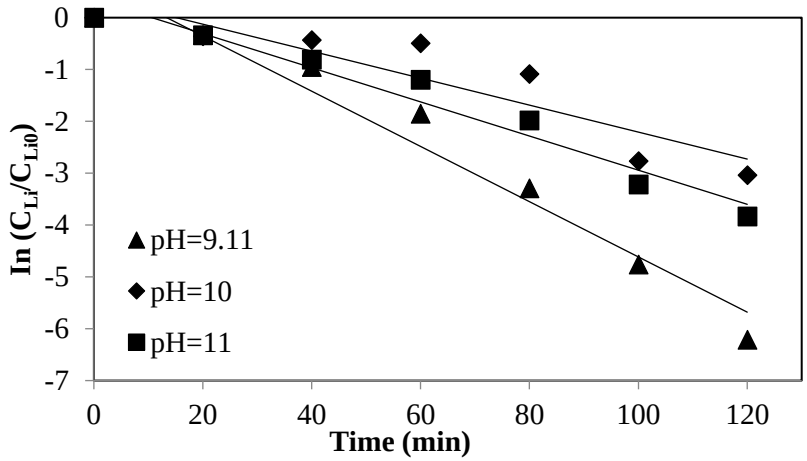


Fig. 5. Linearization of kinetic data for lithium at different pH

Mass transfer coefficients of boron and lithium separations were calculated by using Fick's first law of diffusion (Bunani et al., 2017).

Mass flux J as mol/(m^2s) is expressed by Equation 1:

$J = k\,C.$ (1)

J could be also defined as given in Equation 2:

$J = (V/A)*dC/dt$ (2)

When these two equations are combined and integrated, equation 3 is obtained:

$\ln(C/C_o) = -k\,(A/V)t$ (3)

where;

C_o: Concentration of boron or lithium at beginning of the process (mg/L)

C: Concentration of boron or lithium at the end of 2 h of experimental time (mg/L)

V: Volume of sample chamber (m^3)

A: Effective membrane area (m^2)

k: Mass transfer coefficient of boron or lithium (m/s)

t: time (s)

Mass transfer coefficients calculated for boron and lithium removals at different pH values of feed solution were shown in Figure 6. Mass transfer coefficient of boron increased with increasing pH of feed solution due to the increase in boron removal by an increase in pH. In case of lithium, mass transfer coefficient obtained at pH 9.11 was higher than those at pH 10 and 11. Such finding agreed well with the data on lithium removal as a function of pH in Table 1. Since LiOH solution was used to adjust pH of sample solution, the amount of lithium ions to be transferred from sample

compartment increased. As a result of this, lower mass transfer coefficients for lithium were obtained at pH 10 and 11.

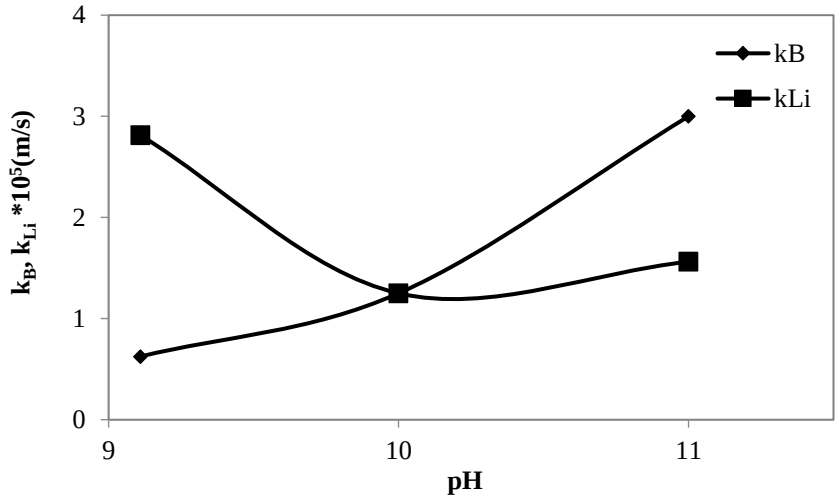


Fig. 6. Mass transfer coefficients for boron and lithium at different pH

SPC value calculated by multiplication of electrical potential by integrated current divided to volume of feed solution. As it can be seen in Figure 7, SPC calculated for BMED operation increased by time with an increase in pH of the sample solution. SPC values were 3.2 kWh/m^3, 7.2 kWh/m^3 and 8.5 kWh/m^3 for pH 9.11, pH 10.00 and pH 11.00, respectively at the end of 2 h under 25 V of electrical potential.

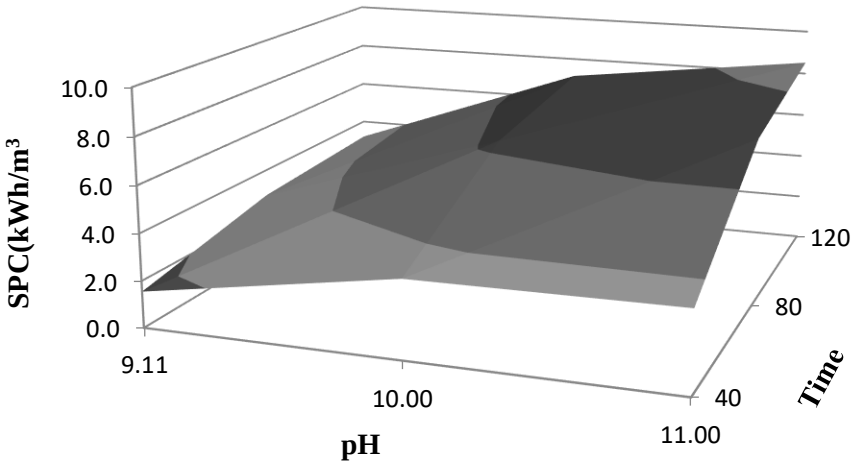


Fig.7. Effect of pH on SPC values

CONCLUSIONS

Simultaneous separation and recovery of boron and lithium were achieved using BMED method. On the other hand, process parameters such as pH of feed solution should be optimized for obtaining a better performance with BMED system.

ACKNOWLEDGEMENTS

This project was financially supported by TUBITAK-JSPS biletaral research project (Project number: 214M360).

REFERENCES

Özdemir, M., Kıpçak, İ., Recovery of boron from borax sludge of boron industry, Minerals Engineering. 23 685-690, 2010.

Tang, Y, P., Luo, L., Thong, Z., Chung, S, T., Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal, Journal of Membrane Science. 541 434-446, 2017.

Özbey-Ünal B., Imer, D., Keskinler, B., Koyuncu, İ., Boron removal from geothermal water by air gap membrane distillation, Desalination. 433 141-150, 2018.

Kluczka, J., Korolewicz, T., Zolotajkin, M., Adamek, J., Boron removal from water and waste water using newpolystyrene-based resin grafted with glycidol, Water Resources and Industry. 11, 46-57, 2015.

Güler, E., Kabay, N., Yüksel, M., Yavuz, E., Yüksel, Ü., A comparative study for boron removal from seawater by two types of polyamide thin film composite SWRO membranes, Desalination. 273 81-84, 2011.

Koltuniewicz, B, A., Witek, A., Bezak, K., Efficiency of membrane-sorption integrated processes, Journal of Membrane Science. 239 129-141, 2004.

Sayiner, G., Kandemirli, F., Dimaglo, A., Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, Desalination. 230 205-212, 2008.

Zhang, R., Xie, Y., Song, J., Xing, L., Kong, D., Li, M, X., He, T., Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol, Hydrometallurgy. 160 129-136, 2016.

Vincenzo, D, M., Barboiu, M., Tiraferri, A., Legrand, Y, M., Polyol-functionalized thin-film composite membranes with improved transport properties and boron removal in reverse osmosis, Journal of Membrane Science. 540 71-77, 2017.

Wang, S., Zhou, Y., Gao, C., Novel high boron removal polyamide reverse osmosis membranes, Journal of Membrane Science, 554 244-252, 2018.

Kabay, N., Köseoğlu, P., Yapıcı, D., Yüksel, Ü., Yüksel, M., Coupling ion exchange with ultrafiltration for boron removal from geothermal water –investigation of process parameters and recyle tests. Desalination. 316 17-22, 2013.

Bunani, S., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Arda, M., Kabay, N., Application of bipolar membrane electrodialysis (BMED) for separation and recovery of boron and lithium from aqueous soutions, Desalination. 424 37-44, 2017.

Yoshizuka, K., Kitajou, A., Holba, M. "Selective recovery of lithium from seawater using a novel type MnO2 adsorbent III – Benchmark evaluation". Ars Separatoria Acta, 4, 78-85, 2006.

Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y., Ooi, K. ,"Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent (H1.6Mn1.6O4) Derived from Li1.6Mn1.6O4)". Ind. Eng. Chem. Res., 40, 2054-2058, 2001.

Ryabtsev, A., Menzheres, L., Ten, A.V., Sorption of Lithium from Brine onto Granular LiCl·2Al(OH)3·mH2O Sorbent under Dynamic Conditions, Russian Journal of Applied Chemistry, 7, 1069-1074, 2002.

Abe, M., Chitrakar, R. ,“Recovery of Lithium from Seawater and Hydrothermal Water by Titanium(IV) Antimonate Cation Exchanger”. Hydrometallurgy, 19, 117-12,1987.

Miyai, Y., Ooi, K., Katoh, S., “Recovery of Lithium from Seawater Using a New Type of Ion-Sieve Adsorbent Based on MgMn2O4”. Sep. Sci. Technol., 23, 179-184, 1988.

Miyai, Y., Ooi, K., Nishimura, T., Kumamoto, J., “Lithium Adsorptive Properties of a New Selective Adsorbent Derived from Li1.33Mn1.67O4”. Bull. Seawater Sci. Jpn. (in Japanese), 48, 411-415, 1994.

Miyai, Y., Kanoh, H., Chitrakar, R., Ooi, K.., “Synthesis of Manganese Oxide Adsorbents Containing Pentavalent Metals for Lithium in Seawater and Their Adsorptive Properties”. Bull. Soc. Seawater Sci. (in Japanese), 54, 189-194, 2000.

Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y., Ooi, K.., “Synthesis of Spinel-Type Antimony Manganese Oxides and Their Li Extraction/Ion Insertion Reactions”. J. Mater. Chem., 10, 2325-2330, 2000.

Khamizov, R., Muraviev, D.N., Warshawsky, A., “Recovery of Valuable Mineral Components from Seawater by Ion Exchange and Sorption Methods”. Ion Exchange and Solvent Extraction, 12, 93-99, 1995.

Dang, V.D., Steinberg, M. , “Preliminary Design and Analysis of Recovery of Lithium from Brine With The Use of a Selective Extractant”. Energy, 3, 325-331, 1978.

Yanagase, K., Yoshinage, T., Kawano, K., Matsuoka, T. , “The Recovery of Lithium from Geothermal Water in the Hatchobaru Area of Kyushu, Japan”. Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2490-2495, 1983.

İpekçi, D., Separation of Boron and Lithium From Aqueous Solutions by Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED), Msc Thesis, Ege University, 2019.

Lee, H, D., Ryu, T., Shin, J., Ryu, C, J.,Chung,S, K., Selective lithium recovery from aqueous solution using a modified membrane capacitive deionization system. Hydrometallurgy 173 283-288, 2017.

Parsa, N., Mohemb, A., Mehrabani-Zeinabad, A., Mosigol, A, M., Recovery of lithium ions from sodium-contaiminated lithium bromide solutions by using electrodialysis process, Chemical Engineering Research and Design 98 81-88, 2015.

Xu, X., He, Q., Ma, G., Wang, H., Nirmalakhandan, N., Xu, P., Selective separation of mono- and di-valent cations in electrodialysis during brackish water desalination: Bench and pilot-scale studies. Desalination, 428, 146-160, 2018.

Albornoz, L, L., Marder, L., Benvenuti, T., Bernardes,M, A., Electroddailysis applied to the treatment of an university sewage for water recovery, Journal of Environmental Chemical Engineering. 7 102982, 2019.

Strathmann, H., Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. Desalination. 264 268-288, 2010.

Bunani, S., Arda, M., Kabay, N., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Effects of process conditions on recovery of boron and lithium from water using bipolar membrane electrodialysis (BMED), Desalination. 416 10-15, 2017.

Banasiak, J, L., Schafer, I, A., Removal of boron, fluoride, nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter, Journal of Membrane Science. 334 101-109, 2009.

Yüksek Konsantre Borik Asit Gideriminde Aljinat Bazlı Kompozit Adsorbent Kullanımı

Kübra Aslan[1], Olgun Çoban[1], F. Burcu Alp[*]

[1] Süleyman Demirel Üniversitesi Müh. Fak. Kimya Müh. Böl.(e-posta adresi burcualp@sdu.edu.tr)

ÖZET

Yüksek konsantre borik asit gideriminde kompozit adsorbentler Na-aljinat, mannitol ve okside edilmiş aktif karbon kullanılarak enkapsülasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile başlangıç borik asit konsantrasyonunun adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi, mekanizması ve kinetik parametrelerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan adsorbentlerin borik asit çözeltisinde şişme yüzdeleri 94-290 aralığında, maksimum adsorpsiyon kapasitesi, q_m, 14-24 mmol/g aralığında saptanmıştır. Mannitol ilavesi aljinatın adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık %44 arttırmıştır.

ABSTRACT

Composite adsorbents were prepared by encapsulation method using Na-alginate, mannitol and oxidized active carbon for high concentrate boric acid removal. The effect of initial boric acid concentration on adsorption capacity, mechanism and kinetic parameters of the adsorbents was investigated by batch adsorption experiments. The swelling percentages of the prepared adsorbents in boric acid solution were in the range of 94-290, the maximum adsorption capacity, q_m, in the range of 14-24 mmol/g. Addition of mannitol increased the adsorption capacity of alginate by approximately 44%.

GİRİŞ

Borik asit, $B(OH)_3$, bor minerallerinden üleksit , tinkal veya kolemanitten üretilen önemli bir bor kimyasalıdır. Borik asit (H_3BO_3) molekül ağırlığı 61,83 gr/mol, B_2O_3 içeriği %56,3'tür. Borik asidin oda sıcaklığındaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, sıcaklık yükseldikçe önemli derecede artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için; genellikle doygun çözeltiyi 80˚C'den 40 ºC ye soğutmak yeterli olmaktadır. Türkiye'de borik asit, kolemanitin sülfürik asit ile heterojen reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin kristalizasyonu, filtrasyonu işlemleri ile yapılmaktadır (Mergen ve Demirhan, 20009). Kolemanit minerali ile sülfürik asit arasındaki reaksiyon aşağıdaki denklem 1'de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.

$$2CaO.3B_2O_3.5H_2O_{(k)}+2H_2SO_{4(aq)}+6H_2O_{(s)} \longrightarrow 6B(OH)_{3(aq)}+2CaSO_4.2H_2O_{(k)} \quad (1)$$

Bu üretim prosesinin sonunda borik asit içinde sülfat tuzlarının kalması ürünün safsızlığını etkilemekte ve bununla beraber ürün kalitesini azaltmaktadır. Borik asit ile birlikte oluşan çamurun ayrıştırma işlemleri endüstride yetersiz kalmaktadır. Saatte yaklaşık 1100 kg atık oluşmakta bu atığın içinde borik asit konsantrasyonu ise %2,5 civarındadır. Atık çamuru borik asit çözeltisi, borik asit kristali, $CaCO_3$, $CaSO_4$, kolemanit, kuvarz, sülfürik asit ve sudan oluşmaktadır. Çamurun ayrıştırma işlemleri sonrasında içinde barındırdığı %2,5'luk borik asit miktarı, literatürde bahsedilen hassas bitkiler için 0,3 mg/L, yarı dayanıklı bitkiler için 1-2 mg/L ve toleranslı bitkiler için 2-4 mg/L konsantrasyon değerine göre çok fazla olduğundan direk toprağa verilememektedir (Yılmaz vd.,2006). Çamur çözeltileri için yatırım maliyeti yüksek olan atık barajları oluşturularak depolanması sağlanmaktadır. Ülkemizde borik asit miktarları göz önüne alındığında oluşan atık miktarının boyutu da ortaya çıkmaktadır. Atık barajlarında çamur içindeki borun toprağa ve yer altı sularına sızmasını engellemek için baraj zeminine jeo-membran döşenmektedir. Bu sebeplerden dolayı bor madenlerinden ve borik asit üreten tesislerden gelen atıklar ile endüstriyel ve kentsel alanlardaki bor konsantrasyonları artmaktadır (Senkal ve Bicak., 2003). Borun uzaklaştırılması ve safsızlık giderimi için literatürde birçok farklı yöntem denenmiştir. Atık içindeki borik asidin süspansiyondan uzaklaştırma prosesleri iyon değişimi(%90-98 verim) ve ters ozmoz'dur(%40-80 verim, pH'ın 10 olduğu aralıkta %90 verim), ancak bu proseslerin maliyetlerinin yüksek olması dezavantajıdır(Senkal ve Bicak, 2003, Nadav, 1999). Elektrodiyaliz, uzaklaştırma verimi %40-

%75'dir bu verim yeterli değildir ve maliyeti yüksek olması nedeniyle tercih edilmemektedir. Birlikte çökeltme, $Al_2(SO_4)_3$ ve $Ca(OH)_2$'yi kullanarak 1,6-0,16 mg Bor/Litre aralığında verimi %90 civarındadır. Bu yöntem işlemin sonunda süspanse atık üretimi nedeniyle etkili değildir. Adsorpsiyon yöntemi, borik asit uzaklaştırılması için literatürde çalışılan birçok yöntemden daha ekonomik olması sebebiyle tercih edilmektedir. Kullanılan adsorbentler, piroilit(Keren vd., 1994), bazı asit toprakları(Datta vd., 1999), amorf alüminyum ve demir oksitler, allofan, kaolinit(Su ve Suarez, 1995), sakkaridlerle modifiye edilmiş kitosan reçinesi(Matsumoto vd., 1999), aktifleştirilmiş karbon(Rajaković ve Ristić, 1996, Çelik vd. 2008, Halim vd., 2013) sulu demir oksit (Peak vd, 2003), killer ve topraklardır (Goldberg vd., 1996).

Üretimin ve ayırma işlemlerinin seçiciliğinin eşzamanlı geliştirilmesi kimya mühendisliğinin karşılaştığı temel amaçlardan biridir (Koltuniewicz vd. 2004). Hibrit süreçler kavramı, birden fazla birim işleminin, parçaların ayrıştırılması, konsantrasyonu veya arıtılması için ve ayrıca temizleme teknolojileri için kullanılan en etkili ayırma tekniklerini sunan paralel olarak entegre edilmesi ile ilgilidir. Adsropsiyon –membran filtrasyonu (AMF) gibi entegre sistemin en önemli avantajı yüksek verimlerde ayırma sağlanarak ürün verimliliğini arttırmasıdır. AMF hibrit sistemin sabit yataklı kolonun aksine çok ince adsorbent parçacıklarının kullanımına olanak vermesidir ki buda yüzey alanı arttırdığından yüksek tutma ve daha iyi bir kinetiğe sahip olmasını sağlar. Ne yazık ki, mevcut ticari olarak temin edilebilen BSR'ler sabit yataklı kolonlarındaki geleneksel işlemler için tasarlanmıştır. Bu nedenle, parçacık büyüklüğü genellikle 300 ila 500 um arasındadır ve bunlar AMF konfigürasyonu için çok büyüktür. 1-50 µm arasında değişen çaplara sahip monodispersif BSR'lerin geliştirilmesi büyük ilgi görmesine sebep olmuştur. Wolska ve arkadaşları (2011) N-metil-d-glukamin ile modifiye edilen vinilbenzil klorür-stiren-divinilbenzen (VBC / S / DVB) monomer mikroküreleri geliştirmiştir. AMF prosesinde asit ve baz çözeltilerinden bor uzaklaştırlmasında sorbentler iyi bir performansa sahip olduğu belirtilmiştir. Bu prensibe dayanarak, N-metil-D-glukamin (Lyu vd., 2017, Tang vd., 2017, Wang vd., 2014), sorbitol ve mannitol (Bai vd., 2018) gibi polihidroksil molekülleri ile polimer veya silika destekli reçineler (Albertini vd., 2018), bor seçici adsorban olarak yaygın şekilde araştırılmıştır. Yosunlardan ekstrakte edilen bir biyopolimer olan aljinat, hidrojelleri oluşturmak için iki değerlikli katyonlarla güçlü bir şekilde etkileşime giren mannuronik asit ve guluronik asit (yani karboksilik gruplar) taşır. Aljinat çözeltisini kalsiyum klorür çözeltisine damlatarak iyonotropik jelasyon uygulaması hücrelerin, enzimlerin ve ilaçların immobilizasyonu ve aynı zamanda iyon değiştiriciler için sıklıkla kullanılan bir işlemdir. Aljinat, özellikle kompleks oluşturmayan çözeltilerde, metal iyonları için çok etkili bir adsorbenttir. Yüksek iyonik gücün varlığı (alkali metal iyonları ve alkalin toprak metal iyonları dahil) ağır divalent metal iyonlarının bağlanmasını kuvvetlice azaltabilir. Bununla birlikte, aljinatın bor için çok sınırlı bir sorpsiyon kapasitesi vardır. Bertagnolli vd. (2017), bor uzaklaştırılması için aljinat hidrojel boncuklarında immobilize edilmiş polietilenimin / tannik asit bazlı kompozit adsorbent geliştirmişlerdir. PEI/tannik asit sorbentin (toz, ince öğütülmüş) sorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Bu materyalin, N-metil-D-glukamin taşıyan reçinelerden daha az çekici olsa da, literatürde ortaya çıkan birçok adsorbentin adsorpsiyon kapasiteleri açısından karşılaştırılabilir olduğunu bildirmişlerdir. Bu tür malzemenin büyük ölçekte kullanılması için temel dezavantajının, partikül içi difüzyona karşı direncin engelleyici etkisini azaltmak için ince parçacıkların kullanılması zorunluluğudur. Ruiz vd. (2013), sulu çözeltiden bor uzaklaştırılmasında biyopolimer olan aljinat ile çalışmışlardır. pH, başlangıç bor konsantrasyonu, aljinat konsantrasyonu ve karıştırma süresinin etkilerini değerlendirmişlerdir. Kalsiyum aljinat jeli boncukları çözeltideki farklı bor türleriyle esterlerin oluşumunu mümkün kılan bir hidroksil grubu ve karboksilik asit kombinasyonunu içerdiğinden boron uzaklaştırması için adsorban olarak seçilmiştir. Kalsiyum aljinat jel boncukları üzerindeki bor adsorpsiyon sonuçları, pH ve başlangıç bor konsantrasyonundan etkilendiğini göstermektedir. pH'ın etkisine göre, bor uzaklaştırılması pH 9-10 civarında optimum bulunmuştur. Borik asitin başlangıç konsantrasyonunda ve pH daki artış adsorpsiyon kapasitesini arttırmıştır. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyduğunu göstermektedir. Çalışmalarında yaklaşık pH:10 değerinde elde edilen maksimum adsorpsiyon

kapasitesi 94 mg/g (1.52 mmol/g)'dır. Adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirilmesi için , parçacık boyutunun etkisini incelemek için yeni çalışmalar yürütülmektedir. Adsorban boyutu azaldıkça artan yüzey alanı ile difüzyon hızının artması nedeniyle bor uzaklaştırılması artar. Bu parametrelerin optimizasyonu, desalinasyon işleminde arıtma sonrası bor uzaklaştırılmasına bir alternatif sağlayabilir.

Bu çalışmada yüksek konsantre borik asit gideriminde adsropsiyon –membran filtrasyonu (AMF) yönteminde kullanılabilecek mikro boyutta kompozit adsorbentler Na-aljinat, mannitol ve okside edilmiş aktif karbon kullanılarak enkapsülasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneyleri ile başlangıç borik asit konsantrasyonunun adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi, mekanizması ve kinetik parametrelerine etkisi incelenmiştir.

YÖNTEMLER

Adsorbentlerin Hazırlanması

Aktif karbonun oksidasyonu: Aktif karbonun atık su arıtımında kullanımı yaygın olmasına karşılık düşük bor tutma kapasitesi nedeniyle tercih edilmemektedir. Aktif karbonun oksidasyonu ile boron tutma kapasitesinin arttırılması hedeflenmiştir. 5 gr aktif karbon (AC), deiyonize su ve HNO_3 solüsyonu (50:50) ile 80°C'de 3 saat boyunca karıştırılarak oksidasyonu sağlanmıştır. Filtrasyon ve deiyonize su ile yıkama işlemlerinden sonra okside aktif karbon 80°C'de etüvde kurutularak elde edilmiştir.

Aljinat mikro kapsüllerin hazırlanması ve karakterizasyonu

Ağırlıkça %2'lik Na-aljinat çözeltisi 100mL deiyonize su ile hazırlandı. Aljinat çözeltisi boya tabancasından kompresor (3 atm) ile aljinatın çapraz bağlayıcısı olan $CaCl_2$ çözeltisine (ağırlıkça %2'lik) çözeltisine püskürtüldü. Çapraz bağlanma reaksiyonun tamamlanması için 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Mikrokapsüller elde edildikten sonra filtre edilip ve küreler saf suyla yıkanarak $CaCl_2$'den uzaklaştırıldı. Elde edilen küreler liyofilizatörde vakum altında kurutuldu. Borik asit seçiciliğini arttırmak için ağırlıkça %2'lik aljinat çözeltisine ağırlıkça %2 ve %3 mannitol ve %2 okside AC ilave edilip yukarıda anlatıldığı şekilde mikro kapsüller elde edildi.Adsorbentlerin tane boyutu Olympus BX60 optik mikroskop, fonksiyonel grupları Shimadzu IRPrestige-21 FTIR-8400S, ısıl davranışları TGA Setaram LABSYS TG ve DSC Schimadzu DSC 60 plus ile belirlenmiştir. Hazırlanan adsorbentlerin zamana bağlı borik asit çözeltileri içinde şişme yüzdeleri adsorpsiyon sonrası ıslak ve kuru ağırlıkları tartılarak hesaplanmıştır.

Kesikli Adsorpsiyon Deneyleri

Hazırlanan adsorbentlerin borik asitin sulu çözeltilerinden uzaklaştırılma performanslarını değerlendirmek için kesikli adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Adsorpsiyon izotermleri deneyleri için, çözelti adsorbent ile (130 rpm hızında) 120 dakika boyunca karıştırılmıştır. Belli zaman aralıklarında örnekler alınıp ve çözeltiden filtre kağıdı ile süzülmüştür. Adsorbent dozu 2g/L'de sabit tutulup (m:50mg adsorbent ve V:25 mL borik asit çözeltisi), çözeltilerin başlangıç konsantrasyonları 0,32 ve 0,16 mol B/L arasında değiştirilmiştir.

Adsorbentlerin borik asit çözeltilerinde şişme yüzdeleri zamana bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorbentlerin filtre edildikten sonra ıslak ve kuru ağırlıkları kullanılarak Denklem (2)'den hesaplanmıştır.

$$Şişme\ yüzdesi = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100 \qquad 2$$

Burada m_w, şişmiş adsorbentin ağırlığı ve m_d, kuru ağırlığıdır.

Borik asit konsantrasyonları 0,1N NaOH titrasyonu ile belirlenmiştir. Denge konsantrasyonu (C_e, mol B/L) belirlenenerek denklem 3'den adsorpsiyon kapasitesi (q, mmol B/g adsorbent) hesaplanmıştır:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \mathrm{V} \qquad 3$$

Langmuir denklemi Denklem (4) deneysel ve model izotermlerin analizi için uygulandı.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad 4$$

burada q_m, adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mmol B/g adsorbent); K_L, adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabittir (L/mmol). Denklem (4) tekrar düzenlendiğinde

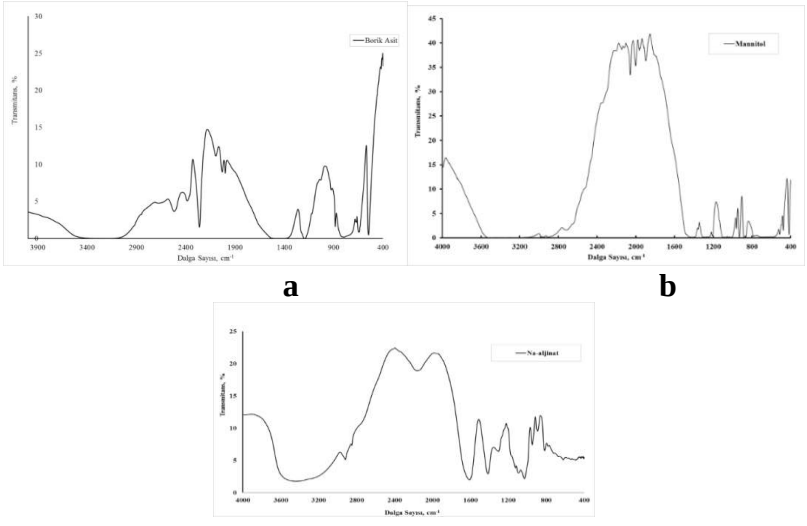
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m . K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \qquad 5$$

elde edilir. Denklem 5'e göre C_e'ye karşı $\frac{C_e}{q_e}$ grafiği çizilerek doğrunun eğiminden q_m, kayma değerinden de K_L sabiti hesaplanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Aljinat bazlı mikrokapsüller, bor uzaklaştırılması için kullanılabilecek bir diol fonksiyonlu adsorbent hazırlanması için yeni bir materyal olarak seçilmiştir. Adsorbentlerin hazırlanmasında kullanılan hammaddeler ve borik asitin fonksiyonel grupları FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Şekil 1'de borik asit ve hammaddeler mannitol ve Na-aljinat'ın FTIR spektrumları verilmiştir. Borik asitin 3200-3600 cm^{-1}aralığındaki geniş pik OH grubuna aittir. Bu spektrumdaki diğer piklerden 544 cm^{-1} dalga sayısındaki pik B-O-B yapısına, 636 cm^{-1} dalga sayısındaki pik B-O yapısına, 817 cm^{-1} dalga sayısındaki pik B-O-H yapısının düzlem dışı bükülme gerilimine, 885 cm^{-1} dalga sayısındaki pik trigonal (BO_3) yapısının simetrik gerilimine, 1192 cm^{-1} dalga sayısındaki pik B-O-H yapısının düzlem içi bükülme gerilimine, 1473 cm^{-1} dalga sayısındaki pik trigonal (BO_3) yapısının asimetrik gerilimine aittir (Balköse ve ark. 2008). Mannitol'ün FTIR spektrumunda moleküller arası H bağları olan O-H germe titreşimlerinin karakteristiği olan 3400 cm^{-1} ve 3200 cm^{-1} arasında keskin pik noktaları göstermiştir. C-H germe titreşimlerinin karakteristiği 3000 ila 2800 cm^{-1} arasında başka bir keskin pikler gözlendi. 1400-400 cm^{-1}parmak izi bölgesidir(Vikas ve Devendra, 2004). Bu bölgede mannitolün 1413, 1276, 1209, 1030, 958, 929, 786, 621, 513, 476 ve 413cm^{-1} dalga sayılarında karakteristik pikleri gözlendi. Sodyum aljinat spektrumunda, hidroksil, eter ve karboksilik fonksiyonel gruplarla ilgili önemli emme bantları gözlendi.O–H aljinat bağlarının gerilme titreşimleri 3000–3600 cm^{-1} aralığında ortaya çıktı. Alifatik C–H'nin germe titreşimleri 2920 - 2850 cm^{-1} de gözlendi. Çapraz bağlanma reaksiyonu sonucu oluşan kalsiyum aljinattaki O-H bağlarının germe titreşimlerinin emme bölgesi sodyum aljinat'dan daha dar olduğu görülmüştür (Daemi ve Barikani, 2012).

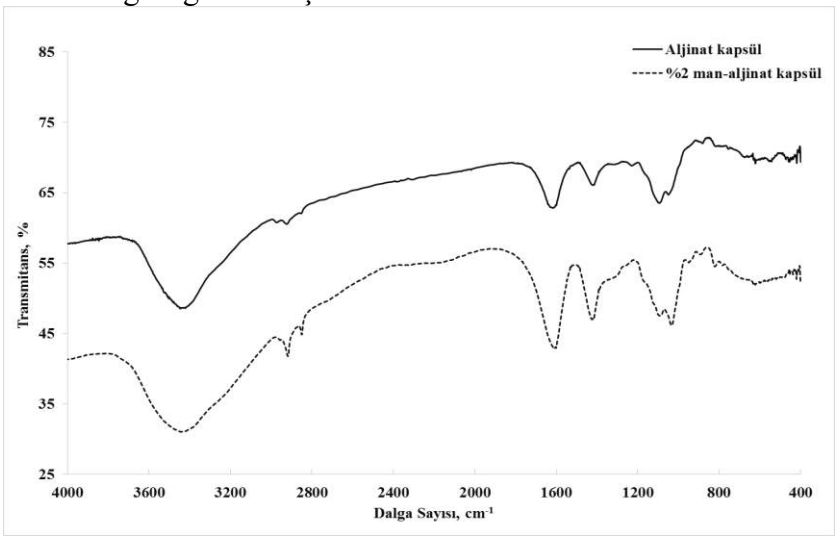


a **b**

c

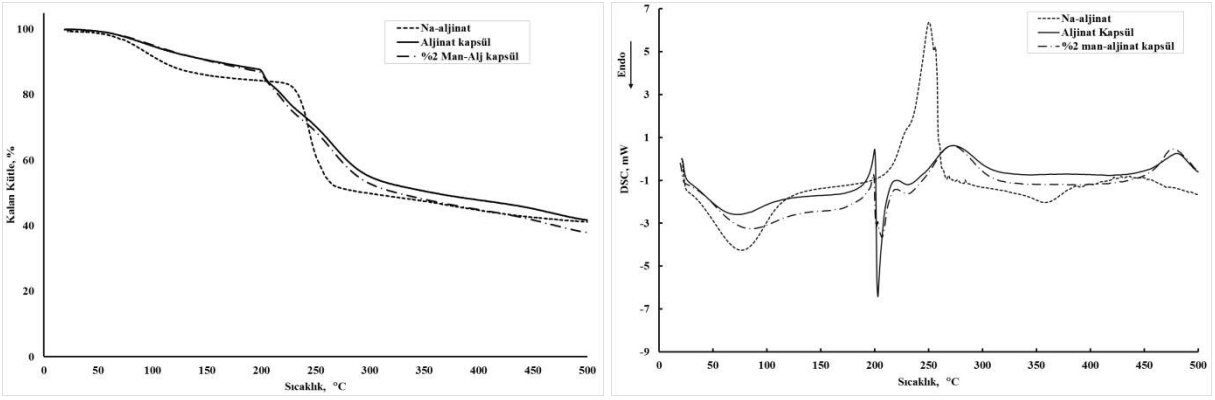
Şekil 1. a-Borik asit, ve hammaddeler b- mannitol, c- Na-aljinatın FTIR spektrumları

Aljinat bazlı adsorbentlerin FTIR spektrumları Şekil 2 verilmiştir. Mannitol ile oluşturulan aljinat bazlı adsorbentlerin FTIR spektrumunda aljinat kapsülde gözlenen 1089cm^{-1} dalga sayısındaki pik şiddetinde azalma olduğu, 1030cm^{-1}'de ise artma olduğu gözlendi. 2052-1894 cm^{-1} dalga sayısı aralığında geniş emme bölgesi gözlenmiştir.



Şekil 2. Aljinat bazlı adsorbentlerin FTIR spektrumları

Şekil 3-a'da sodyum aljinat ve aljinat bazlı adsorbentlerin TGA termogramları Şekil 3-b'de ise DSC endotermleri verilmiştir. Tablo 1'de sodyum aljinat ve aljinat bazlı adsorbentlerin termal davranışları özetlenmiştir. DSC endotermlerinde 73 ile 86°C aralığında görülen 1. erime endotermleri dehidratasyonu göstermektedir. Ardından, 198-207°C aralığında ikinci bir endotermik pik erime ve ardından 250-273 °C aralığında ekzotermik bozunma pikleri gözlenmiştir. TGA sonuçları ile uyumlu olarak, karbonlanmış tortuya neden olan polimerin bozunmasını göstermektedir. Sodyum aljinatın $CaCl_2$ çözeltisinde çapraz bağlanma reaksiyonu sonucunda oluşan aljinat kapsül ve %2man-alj kapsül örneklerini erime ve bozunma sıcaklıklarında sodyum aljinata göre artış göstermiştir.



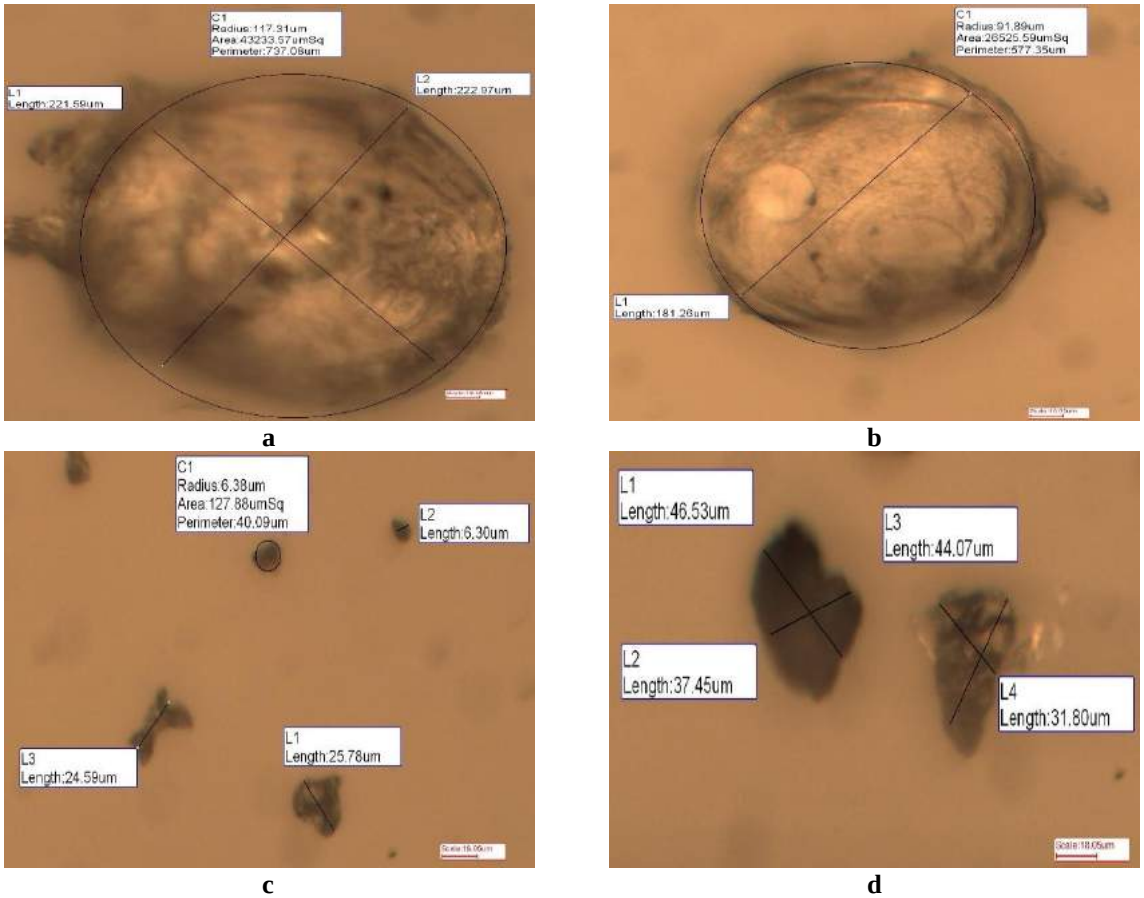
a **b**

Şekil 3. Sodyum aljinat ve aljinat bazlı adsorbentlerin a-TGA termogramları, b- DSC endotermleri

Tablo 1. Sodyum aljinat ve aljinat bazlı adsorbentlerin termal davranışları

	Na-aljinat	Aljinat	%2 Man-Aljinat
1. Erime Piki (°C)	75	73	86
Kütle Kaybı, %	3.54	2.14	3.27
ΔH 1.erime (J/g)	-192.32	-144.19	-109.83
2. Erime Piki (°C)	198	203	207
Kütle Kaybı, %	15.76	14.28	16.6
ΔH 2. erime	-17.22	-81.03	-35.36
Bozunma Piki(°C)	250	273	273
Kütle Kaybı, %	39.12	37.67	39.64
ΔH bozunma	257.69	62.33	108.01

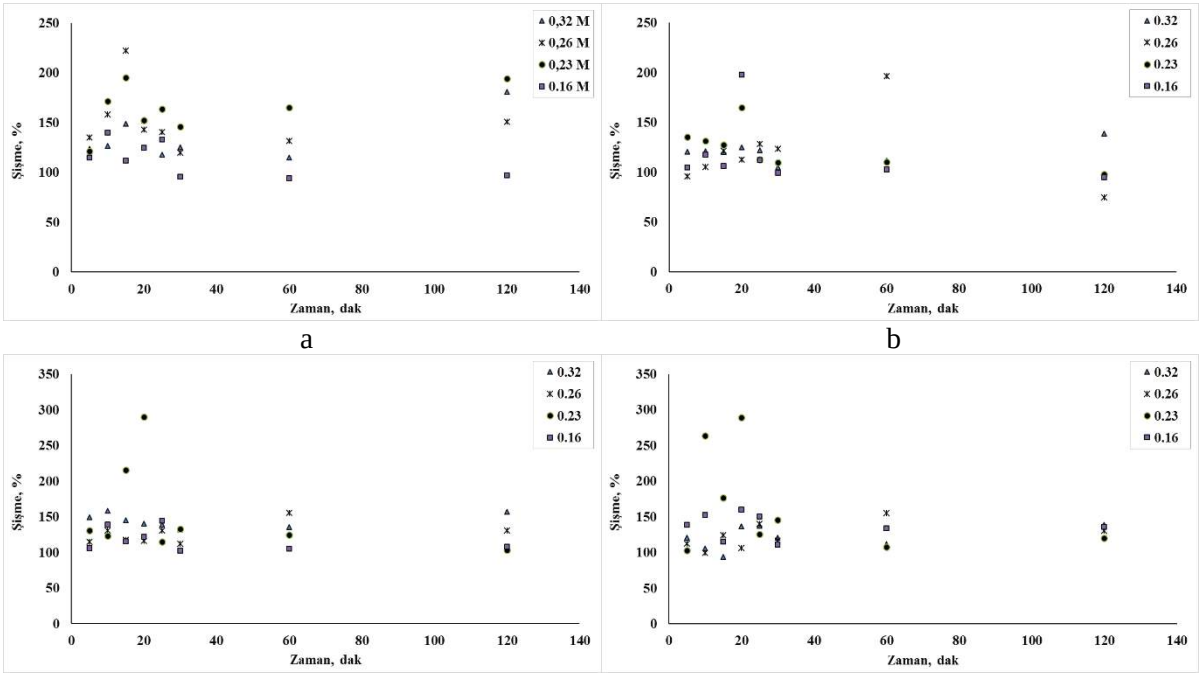
Elde edilen aljinat ve aljinat bazlı mikro kapsüllerinin optik mikroskop görüntüleri Şekil 4'te verilmiştir. Aljinat mikro kapsülünün yarıçapı yaklaşık 117 μm, %2 mannitol-aljinat mikrokapsülünün yarıçapı yaklaşık 92 μm, %3 mannitol-aljinat mikrokapsülünün yarıçapı yaklaşık 6-25 μm , **d-** Okside aktif karbon-aljinat mikrokapsülünün boyutu yaklaşık 46 μm olarak tespit edilmiştir.



a **b**

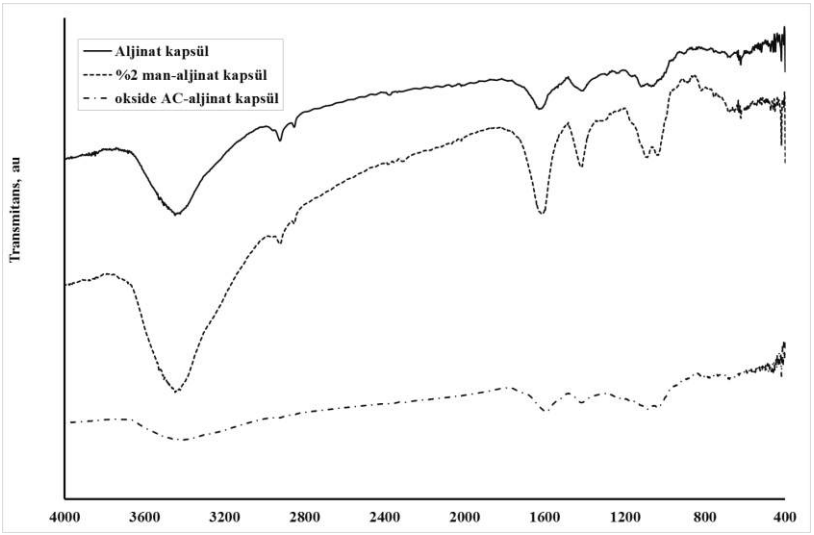
c **d**

Şekil.4 Elde edilen **a-**aljinat, **b-**%2 mannitol-aljinat, **c-**%3 mannitol-aljinat, **d-** Okside aktif karbon-aljinat adsorbentlerinin optik mikroskop görüntüleri.



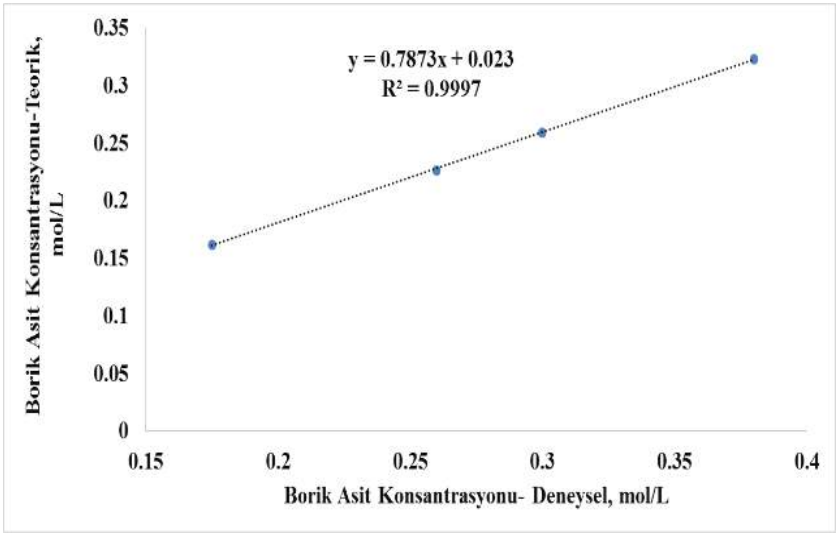
Şekil 5. Hazırlanan **a**-aljinat, **b**-%2 mannitol-aljinat, **c**-%3 mannitol-aljinat, **d**- Okside aktif karbon-aljinat adsorbentlerinin borik çözeltisinde zamana bağlı şişme yüzdeleri

Hazırlanan adsorbentlerin borik asit çözeltisinde şişme yüzdeleri 94-290 aralığında saptanmıştır. Tane boyutu daha küçük olan %3 mannitol-aljinat ve okside aktif karbon-aljinat bazlı adsorbentlerde şişme yüzdesi daha yüksektir.



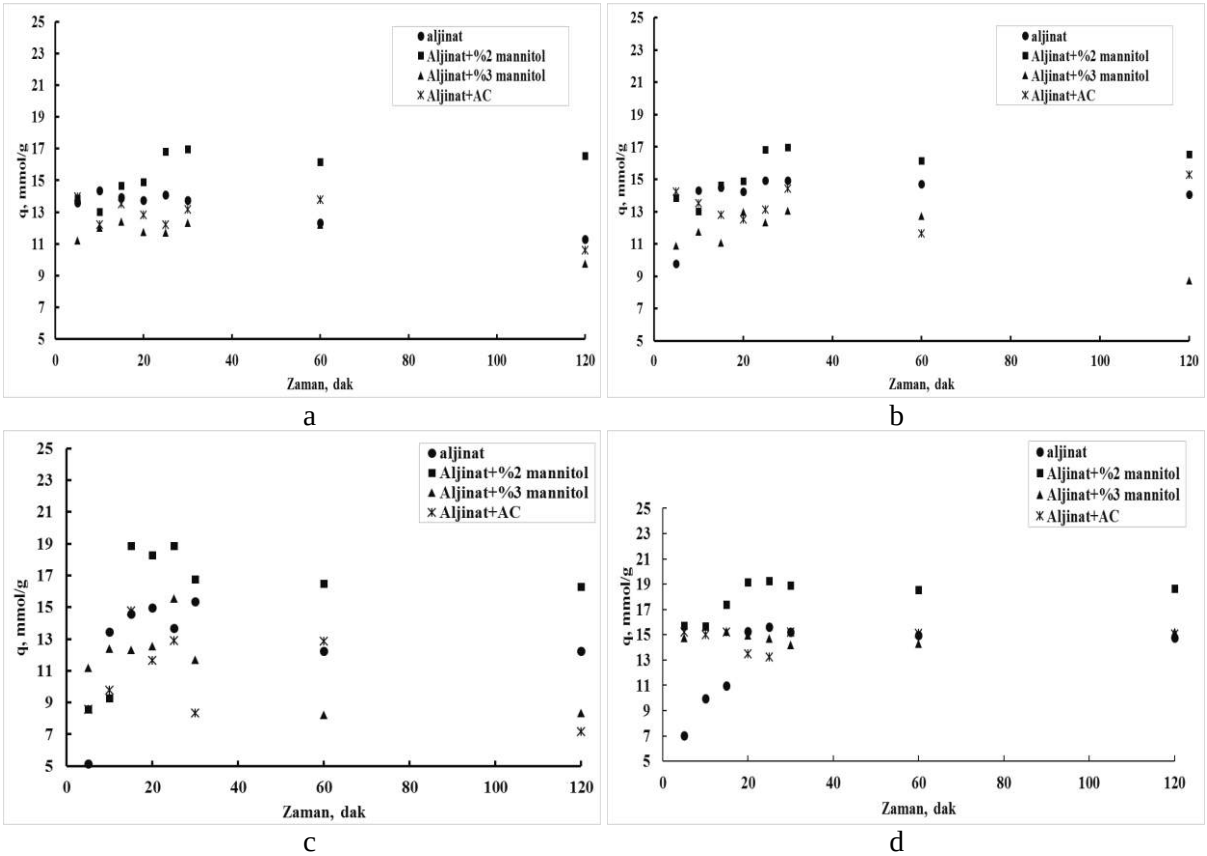
Şekil 6. Aljinat bazlı adsorbentlerin 30 dak. borik asit adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları

Adsorbentlerin borik asit ile adsorpsiyon sonrasında yapılan FTIR analizinde (Şekil 6), borik asitin parmak izi bölgesi olan 544 ile 817 cm^{-1} dalga sayısı aralığında piklerin belirdiği gözlenmiştir.



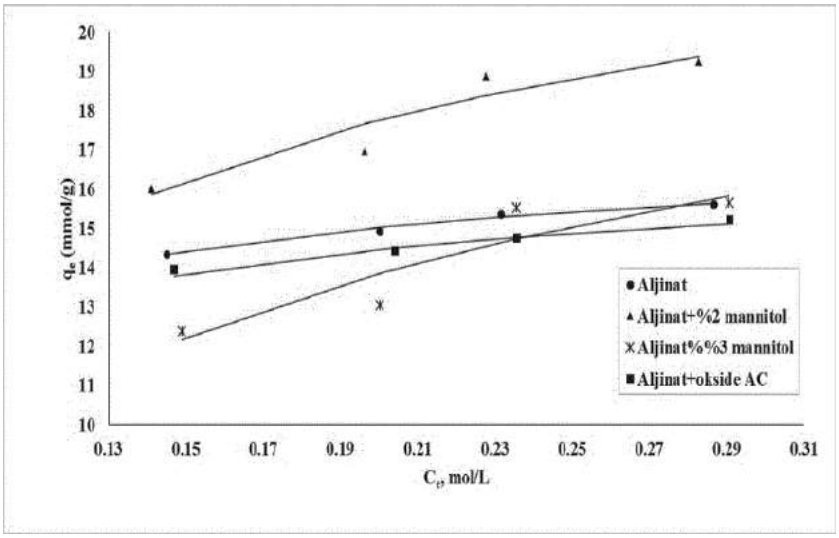
Şekil 7. Borik asit tayininde kullanılan 0,1N NaOH ile titrasyonun kalibrasyon grafiği

Borik asit tayininde kullanılan 0,1N NaOH ile titrasyonun kalibrasyon grafiği Şekil 7'de gösterilmiştir. R^2=0,9997 olarak bulunmuş, konsantrasyonlar kalibrasyon grafine göre düzeltilmiştir.



Şekil 8. Kompozit adsorbentlerin a- 0,16 M, b- 0,23 M, c-0,26 M, d- 0,32 M borik asit çözeltisinde zamana bağlı adsorpsiyon izotermleri

Kompozit adsorbentlerin başlangıç borik asit konsantrasyonları 0,16 - 0,32 M aralığında zamana bağlı adsorpsiyon izotermleri Şekil 8a-d'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi q değerleri 7-19 mmol/g aralığında değişmiştir. Adsorbentlerin artan borik asit konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasiteleri artmıştır. Kompozit adsorbentlerin tümünün maksimum tutma kapasitesi q değerine 30 dakikada ulaştığı tespit edilmiştir.



Şekil 9. Deneysel ve Langmuir denklemini kullanarak modellenmiş (düz çizgiler) adsorpsiyon izoterm eğrileri (C_0: 0,32 ile 0,16 mol B/ L).

Deneysel ve Langmuir denklemini kullanarak modellenmiş (düz çizgiler) adsorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 9'te gösterilmiştir. Adsorpsiyon izotermi, hedef çözünenin sıvı ve katı fazlar arasındaki dengede dağılım eğrisini temsil eder. Bu nedenle, adsorpsiyon izoterminin belirlenmesi, bir adsorpsiyon sürecinin tasarımında ve uygun bir adsorbent seçiminde önemli bir adımdır. Önemli parametreler, adsorbentin maksimum tutma kapasitesi ve ayrıca eğrinin ilk eğimidir (bu, hedef çözünen ile adsorbent arasındaki etkileşim ile orantılıdır) (Bertagnolli vd., 2017). K_L, adsorbent yüzeyinin çözünen maddeyi adsorbe etme kabiliyetini karakterize eder. Bu çalışmada K_L değeri arttıkça adsorbentlerin maksimum tutma kapasitesi azalmıştır. Adsorbentlerin hesaplanan Langmuir parametreleri Tablo 2'de verilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m 14-24 mmol/g aralığında saptanmıştır. Literatürde bulunan düşük konsantrasyonlarda çalışılmış bazı reçinelerin maksimum boron tutma kapasiteleri 0,25-5,45 mmol/g aralığındadır (Bertagnolli vd., 2017). Aljinat biyopolimerinin vicinal polialkol fonksiyon grupları yoktur. Bu özellik, borun iyi bir şekilde kompleksleşmesini sağlamak için çok önemlidir. Yüksek tutma kapasitesi polimer matrisine dahil edilmiş mannitol ve matrisin jel tipi mikro gözenekliliği şişmiş haldeki jele yüksek yüzey alanı verdiği söylenebilir. Aljinat jeli mannitol gibi yüksüz bir osmolit varlığında oluşturulursa, yüzeyde kapsül merkezinden daha yüksek aljinat yüzdesine sahip homojen olmayan kapsüller oluştuğu ve bu kapsüllerin, homojen kapsüller ve çözünmüş merkezleri olan kapsüllerden daha güçlü olduğu bildirilmiştir (Thu vd., 1996). Aktif karbonun atık su arıtımında kullanımı yaygın olmasına karşılık düşük bor tutma kapasitesi nedeniyle tercih edilmemektedir (0,026 mmol/g) (Rajaković ve Ristić,1996). Sulu çözeltilerden bor uzaklaştırmada kullanılmak üzere tartarik asit emdirilmiş (impregne) aktif karbonun bor tutma kapasitesini 3,56 mg/g (0,057 mmol/g) olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada aktif karbon okside edilmiş daha sonra aljinat ile enkapsülasyonu gerçekleştirilmiştir. Maksimum tutma kapasitesi 16,77 olarak bulunmuştur. Bu değer aljinatın maksimum tutma kapasitesine yakındır. Aktif karbonun sinerjistik etkisi gözlenememiştir.

Tablo 2. Hazırlanan adsorbentlerin borik asit adsorpsiyonunda Langmuir parametreleri

Adsorbent	q_m	K_L	R^2
Aljinat	17.241	34.118	0.999
Aljinat+%2 mannitol	24.814	12.594	0.982
Aljinat+%3 mannitol	23.148	7.448	0.928
Aljinat+%2 okside AC	16.779	31.368	0.999

SONUÇLAR

Kullanılan adsorbentlerin borik asit giderimine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, yüksek konsantre borik asit gideriminde adsropsiyon –membran filtrasyonu (AMF) yönteminde kullanılabilecek mikro boyutta (26-117 μm) kompozit adsorbentler elde edilmiştir. Mannitol ilavesi aljinatın adsorpsiyon kapasitesini yaklaşık %44 arttırmıştır. Bu çalışmada adsorpsiyon için optimum süre 30 dakika, maksimum şişme yüzdesi 94-290 aralığında bulunmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada değerli katkılarından ötürü Prof. Dr. Muhsin Çiftçioğlu'na çok teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Albertini, F., T. Ribeiro, S. Alves, C. Baleizão and J. P. S. Farinha, 2018. "Boron-chelating membranes based in hybrid mesoporous silica nanoparticles for water purification." Materials & Design, **141**: 407-413.

Bai, C., M. Guo, Z. Liu, Z. Wu and Q. Li, 2018, "A novel method for removal of boron from aqueous solution using sodium dodecyl benzene sulfonate and d-mannitol as the collector." Desalination, **431**: 47-55.

Balköse D., Ülkü S., Alp B., Gönen M., Atakul Savrık S., 2008, Nano Boyutta Çinko Borat Üretimi Ve Endüstriyel Uygulamaları, 105M358 Tübitak Projesi.

Bertagnolli, C., A. Grishin, T. Vincent and E. Guibal, 2017, "Boron removal by a composite sorbent: Polyethylenimine/tannic acid derivative immobilized in alginate hydrogel beads" Journal of Environmental Science and Health, Part A, 52(4): 359-367.

Çelik, Z. C., B. Z. Can and M. M. Kocakerim, 2008, "Boron removal from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid" Journal of Hazardous Materials, **152**(1): 415-422.

Daemi, H., & Barikani, M., 2012, "Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles." Scientia Iranica, 19(6), 2023-2028.

Datta, S. P. and P. B. S. Bhadoria,1999, "Boron adsorption and desorption in some acid soils of West Bengal, India." Journal of Plant Nutrition and Soil Science, **162**(2): 183-191.

Goldberg, S., H. S. Forster, S. M. Lesch and E. L. Heick,1996, "Influence Of Anion Competltlon On Boron Adsorption By Clays And Soils." Soil Science, 161(2): 99-103.

Halim, A. A., N. A. Roslan, N. S. Yaacub and M. T. Latif,2013. "Boron removal from aqueous solution using curcumin-impregnated activated carbon." Sains Malaysiana, **42**(9): 1293-1300.

Keren, R., P.R. Grossl, and D.L. Sparks, 1994, "Equilibrium and kinetics of borate adsorption-desorption on pyrophyllite in aqueous suspensions." Soil Sci. Soc. Am. J. 58:1116-1122.

Koltuniewicz, A. B., A. Witek and K. Bezak, 2004, "Efficiency of membrane-sorption integrated processes." Journal of Membrane Science, **239**(1): 129-141.

Lyu, J., Z. Zeng, N. Zhang, H. Liu, P. Bai and X. Guo, 2017, "Pyrocatechol-modified resins for boron recovery from water: Synthesis, adsorption and isotopic separation studies." Reactive and Functional Polymers, **112**: 1-8.

Matsumoto, M., T. Matsui and K. Kondo,1999, "Adsorption Mechanism of Boric Acid on Chitosan Resin Modified by Saccharides." J. Chem. Eng. Jpn, **32**(2): 190-196.

Mergen, A., and M. H. Demirhan, 2009, "Dissolution kinetics of probertite in boric acid solution." International Journal of Mineral Processing 90,(1),16-20.

Nadav, N.,1999, "Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin." Desalination, **124**(1): 131-135.

Peak, D., G. Luther and D. Sparks, 2003, "ATR-FTIR Spectroscopic Studies of Boric Acid Adsorption on Hydrous Ferric Oxide." Geochimica et Cosmochimica Acta, **67**(14): 2551-2560.

Rajaković, L. V. and M. D. Ristić,1996, "Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds." Carbon, **34**(6): 769-774.

Ruiz, M., C. Tobalina, H. Demey-Cedeño, J. A. Barron-Zambrano and A. M. Sastre, 2013. "Sorption of boron on calcium alginate gel beads." Reactive and Functional Polymers, **73**(4): 653-657.

Senkal, B.F., Bicak, N. 2003, “Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron” React. Funct. Polym., 55 , pp. 27-33.

Su, C. and D. L. Suarez,1995, "Coordination of Adsorbed Boron: A FTIR Spectroscopic Study." Environmental Science & Technology, **29**(2): 302-311.

Tang, Y. P., L. Luo, Z. Thong and T. S. Chung, 2017, "Recent advances in membrane materials and technologies for boron removal." Journal of Membrane Science, **541**: 434-446.

Thu B., Bruheim P., Espevik T., Smidsrød O., Soon-Shiong P., Skjåk-Bræk G., 1996, Alginate polycation microcapsules: II. Some functional properties, Biomaterials, Volume 17, Issue 11, Pages 1069-1079

Vikas K. Sharma and Devendra S. Kalonia, 2004, “Effect of Vacuum Drying on Protein-Mannitol Interactions: The Physical State of Mannitol and Protein Structure in the Dried State”, AAPS PharmSciTech, 5 (1).

Wang, B., X. Guo and P. Bai, 2014, "Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions – A review." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **444**: 338-344.

Yılmaz, İ., N. Kabay, M. Brjyak, M. Yüksel, J. Wolska and A. Koltuniewicz, 2006, "A submerged membrane–ion-exchange hybrid process for boron removal." Desalination, **198**(1): 310-315

Bor İşletme Atığının Kauçuk Sektöründe Dolgu Maddesi Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Aybike Özden ÖZDEMİR[1], Hüseyincan GÜRER[1], Deniz AKIN ŞAHBAZ[1], Erol GÖKSU[2], Ahmet Tuncer DÖNMEZ[2]

[1]Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 03200, Afyonkarahisar, Türkiye (aybikeozden@hotmail.com, huseyincangurer@hotmail.com, denizakin@aku.edu.tr)

[2]Özer Konveyör Band Turizm Sanayii ve Ticaret A.Ş., 03200, Afyonkarahisar, Türkiye (erol.goksu@ozerband.com, ahmettd@ozerband.com)

ÖZET

Kauçuk sektöründe, kauçuk hamurunun belirli özelliklerini iyileştirmek ve kauçuk hamuru reçetelerini ucuzlatmak için dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada, maddi değeri olmayan bor atık kilinin kauçuk sektöründe ticari değeri olan dolgu maddelerinin yerine kullanılabilirliği araştırılıp daha ekonomik bir reçete elde edilmeye çalışılmıştır. Dolgu maddesi olarak bor atık kili kullanılan kauçuk hamurlarının reolojik ve mekanik özellikleri (kopma mukavemeti, kopma anındaki uzama, aşındırma, sertlik vb.), ticari dolgu maddesi içeren kauçuk hamurlarının özellikleri ile karşılaştırılmıştır. Bor atık kili içeren numunelerin kimyasal yapısının belirlenmesinde X-Işını Difraktometresi (X-Ray Diffraction, XRD), bulunan maddelerin nitel ve nicel analizlerinde ise X-Işını Floresans Spektrometresi (X-Ray Fluorescence, XRF) kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda bor atık kilinin kauçuk hamurlarında dolgu maddesi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

ABSTRACT

In the rubber industry, fillers are used to improve certain properties of the rubber compounds and to reduce the price of rubber blends. In this study, the usability of boron waste clay, which has no material value, in place of the commercially important filler materials in the rubber industry has been investigated and a more economical rubber recipe has been tried to be obtained. The rheological and mechanical properties of the rubber compounds filled with the boron waste clay (breaking strength, elongation at break, abrasion, hardness, etc.) were compared with the properties of rubber compounds filled with commercial fillers. X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) were used to determine the chemical structure of boron waste clay samples. As a result of the studies, it has been seen that boron waste clay can be used as a filler in rubber blends.

GİRİŞ

Türkiye, dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 72,1'ine sahiptir ve bor rezervi açısından önemli bir konumdadır. Bor, dünya endüstrisinde önemli bir yere sahip olmakla birlikte çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra ülkemizdeki mevcut tesislerden yılda 600.000 ton bor atığı çıkmaktadır ve bu atıkların geri dönüşümü yapılmamaktadır. Son yıllarda bu atıkların geri dönüşümü için çalışmalar yapılmaktadır. Literatüre bakıldığında bor atığının seramik, çimento, tuğla, cam, emaye ve silika refrakter üretimi gibi alanlarda kullanılabilirliğinin araştırıldığı gözlemlenmiştir ve çoğu çalışmada başarılı sonuçlar alındığı görülmüştür. Seramik sektöründe; bor minerallerinin bulunduğu bölgelerdeki kayaçların büyük çoğunlukla kil mineralleri içermesi, ana hammaddesi kil olan seramik sektöründe bor ve bor türevleri atıklarının değerlendirilebileceğini göstermektedir. (Oruç vd., 2004; Christogerou vd., 2009). Çimento sektöründe; literatürde yapılan çalışmalarda bor ve bor türevleri atıklarının çimento sektöründe kullanılabilirliği görülmüştür (Koumpouri ve Angelopoulos, 2016). Bor işletme atıklarının çimento üretiminde değerlendirilerek klinker üretiminde enerji tasarrufu sağlandığı belirlenmiştir. Bu konuda yapılan diğer araştırmalara göre, beton üretiminde de katkı maddesi olarak bor atıklarının kullanılması olumlu sonuçlar vermiştir.

Tuğla üretiminde; yapılan çalışmalarda; tuğla üretiminde kullanılmakta olan kilin, bor ve bor türevlerinin atıklarından elde edilen kilden karşılanabileceği görülmüştür (Abalı vd. 2007). Elde edilen bu kilin bazı özellikleri sayesinde, belirli oranlarda normal tuğla toprağına karıştırılan kilin ilavesiyle elde edilen tuğlalar standart tuğlalara göre daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Cam, emaye ve silika refrakter üretiminde ise; bor işletme atıkları belirli işlemlerden geçirildikten sonra camsı bir madde oluşmaktadır. Oluşan bu camsı maddenin, emaye ve silika refrakterlerde kullanımıyla olumlu sonuçlar alınmıştır (Cicek vd., 2014). Ancak literatüre bakıldığında bor atık kilinin dolgu maddesi olarak kauçuk sektöründe değerlendirilmesine yönelik herhangi bir çalışmanın olmadığı görülmüştür.

Kauçuk sektöründe, kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme özelliklerinin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturması amacıyla dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Kauçuk sektöründe yaygın olarak kullanılan silika, karbon siyahı, talk vb. dolgu maddeleri genellikle maliyeti yüksek olan hammaddelerdir. Kauçuk endüstrisinde kullanılan bu dolgu maddelerine alternatif olabilecek ve kauçuk ürüne yeni özellikler kazandırabilecek dolgu maddeleri araştırılmaktadır (Domcekova vd., 2016; Gwaily vd., 2003; Ramezani-Dakhel ve Heshmati, 2013). Bu çalışmada, maddi değeri olmayan bor atık kilinin kauçuk sektöründe ticari değeri olan dolgu maddelerinin yerine kullanılabilirliği araştırılıp daha ekonomik bir reçete elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda bor atık kilinin kauçuk hamurlarında dolgu maddesi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

YÖNTEMLER

Bor Atık Kiline Uygulanan Ön İşlemler ve Karakterizasyonu

Yapılan çalışmanın ilk aşamasında Eti Maden İşletmeleri Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'nden bor işletme atıkları temin edilmiştir. Temin edilen atık, çamur halindedir ve bu atığın kullanılabilmesi için kurutulması gerekmektedir. Atık kullanılmadan önce etüvde 105°C'de kurutulduktan sonra SERMAŞ markalı bilyalı değirmende 70µm boyutuna kadar öğütülmüştür. Öğütülen numuneler alınarak kullanım için hazır hale getirilmiştir. Ön işlemler sonrası numunelerin kimyasal yapısının belirlenmesinde X-Işını Difraktometresi (X-Ray Diffraction, XRD, Shimadzu XRD-6000), numunelerde bulunan maddelerin nitel ve nicel analizlerinde X-Işını Floresans Spektrometresi (X-Ray Fluorescence, XRF, RIGAKU ZSX PRIMUS 2) kullanılmıştır.

Kauçuk Hamur Karışımlarının Hazırlanması

Kauçuk hamuru karışımında kullanılan hammaddeler Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kauçuk hamur reçetesi

Hammadde	Türü
Tabii Kauçuk	SVR 10
Sentetik Kauçuk	Cis Polibutadien Kaucuk (CBR)
Dolgu Maddeleri	HAF (High Abrasion Furnace) Bor Atığı
Aktivatörler	Aktif Çinko Stearik Asit
Koruyucu Maddeler	Antioksidanlar
Yumuşatıcılar	Aromatik Yağ
Proses Kolaylaştırıcılar	Kolofan Reçine
Hızlandırıcı	N-Sikloheksil-2-benzothiazole sulfenamide (CZ)
Pişirici	Kükürt

Kauçuk hamur karışımlarının hazırlanmasında laboratuvar tipi Farrel markalı banbury ve iki silindirli açık mil kullanılmıştır (Şekil 1). Bu aşamada ilk olarak banburyde reçeteye uygun olarak kauçuk ve gerekli kimyasal maddeler karıştırılmıştır. Daha sonra kauçuğun bağ yapısının gevşemesi ve yumuşamasında mil kullanılmıştır. Son karışım aşamasında ise ön karışımda elde edilen hamura pişiriciler katılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 1. Laboratuvar tipi banbury (a) ve iki silindirli açık mil (b)

Kauçuk Hamurlarının Pişirilmesi

Hazırlanan kauçuk hamurlarının pişirilmesinde L.Vender C Milano markalı laboratuvar tipi pres kullanılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Laboratuvar tipi pres makinesi

Hazırlanan kauçuk hamuru, preste pişirilmeden (vulkanizasyona uğramadan) önce ilk olarak reometrede kaç dakikada pişmesi gerektiği belirlenmiştir. Daha sonrasında reometre sonuçlarından elde edilen pişme sürelerine göre kauçuk hamurları 150°C'de pişirilerek vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Reometre Testi

Kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Mon Tech marka 3000 Basic MDR modeli hareketli kalıp reometre cihazı kullanılmıştır. Numunelere ASTM D 1646 standartına uygun olarak 150°C sıcaklık ve yüksek basınç altında salınım gerilimi uygulanmış ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir.

Yoğunluk Ölçümü

Yoğunluk ölçümü, kauçuk ürünün metre gramajının belirlenmesi ve maliyet hesaplaması açısından önemlidir. Yoğunluk ölçmü Alfa Mirage marka EW-300SG model cihaz ile ASTM D 297 standardına göre yapılmıştır. Bu test için yüzeyleri düzgün, çatlak ve toz bulundurmayan numuneler numune kesme presi kullanılarak kesilmiştir. Yoğunluk ölçümü aynı hamur için 3 kez yapılmıştır ve ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

Çekme ve Kopma Testi

Kopma mukavemeti, kopma anında elastomer malzemeye uygulanan kuvvet olarak tanımlanır. Elastomer malzemenin çekme kuvvetine karşı dayanımını gösterir. Kopma uzaması ise; kopma anında, elastomer malzemenin ilk boyuna oranla uzama miktarıdır. % uzama cinsinden ifade edilir. Numunelerin çekme testi TS ISO 37 standardına göre Zwick Roell markalı çekme-kopma test cihazı ile yapılmıştır. Test numuneleri preslenmiş olup, bu numunelerden papyon şeklinde kesit alınarak çekme kopma testi gerçekleştirilmiştir. Aynı hamur için 3 adet numune ile çekme testi tekrar edilip değerlerin ortalaması alınmıştır.

Aşındırma Testi

Numunelerin aşınma kayıpları, Devotrans markalı aşındırma cihazı kullanılarak TS ISO 4649 standardına göre belirlenmiştir. Numuneler işlemden önce tartılıp ağırlıkları kaydedilmiştir. Tartılan numune aşındırma cihazına monte edilmiş ve cihazın silindirinde bulunan zımpara tarafından aşındırılmıştır. Aşındırma işlemi sonunda numune cihazdan çıkartılıp tartılmış ve aşınma değeri hesaplanmıştır. Aynı hamur için 3 örnek test edilerek ortalama değer alınmıştır.

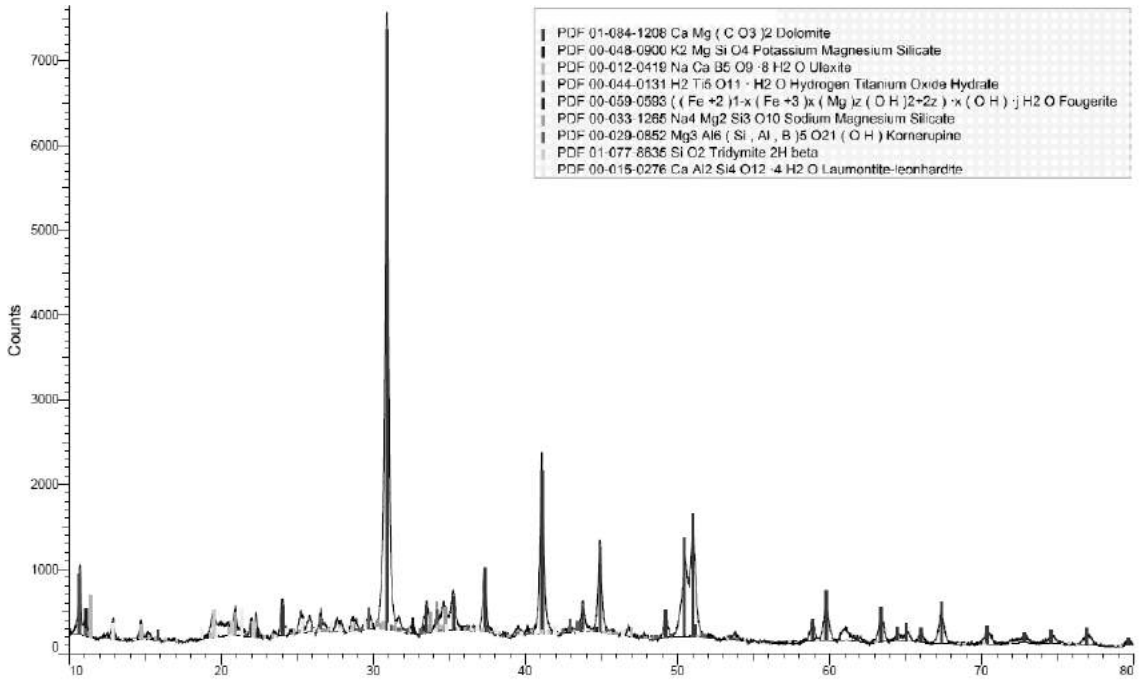
Sertlik Ölçümü

Sertlik testi; küçük bir temas kuvveti ile büyük bir batma kuvveti altında batma ucunun kauçuk içinde ilerlediği derinlikler arasındaki farkın ölçülmesidir. Bu testte Shore A tipi Zwick Roell markalı sertlik ölçer cihazı ile TS EN ISO 868 standardına uygun ölçümler yapılmıştır. Kauçuk numunenin sertliğinin belirlenmesinde, birbirinden en az 5 mm uzaklıkta olan 3 farklı noktadan ölçüm alınmış ve numunenin sertlik değeri bu ölçümlerin ortalaması olarak hesaplanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bor Atık Kilinin Karakterizasyonu

Yapılan XRD analizi sonucu Grafik 1'de verilmiştir.



Grafik 1. XRD Analizi Sonucu

dengesini verimli bir şekilde yönetmek ve taşkın durumlarını önlemek, su yeterliliğini sağlamak ve böylece kontrollü maden suyu arıtmasını sağlamak mümkündür.

Madencilikte su yönetimindeki karşılaşılan problemler incelendiğinde, maden şirketlerinin su kaynaklarının yönetimi ile ilgili riskleri ve fırsatları belirlemelerine yardımcı olmak için daha tutarlı ve bütünsel yaklaşımların gerekli olduğunu göstermektedir. Bu nedenle tüm dünyada olduğu gibi son yıllarda madencilik sektöründe su yönetimine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Bu konuda özellikle bugüne kadar bor madenlerine yönelik sistematik çalışmalar örneğinde konu ele alınıp incelenmiştir.

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

Araştırma kapsamında, incelenecek maden sahası ve bölgesinde bulunan mevcut tesisler dikkate alınarak jeolojik ve hidrojeolojik çalışma sonucunda, araştırma ve gözlem sondaj kuyu yerlerinin belirlenmesi ve yeterli sayıda gözlem ve pompaj kuyuları açılması, Türkak ve Çevre ve Şehircilik Bakanlığınca verilen yeterliliğe sahip Akredite Su ve Atık Su Laboratuvarlarında araştırma ekibi tarafından numune alınması ve de ilgili kimyasal analizlerin yapılması, söz konusu sahada yeraltı suları kalitesini etkileyen sebeplerinin araştırılması birinci aşamayı oluşturmaktadır.

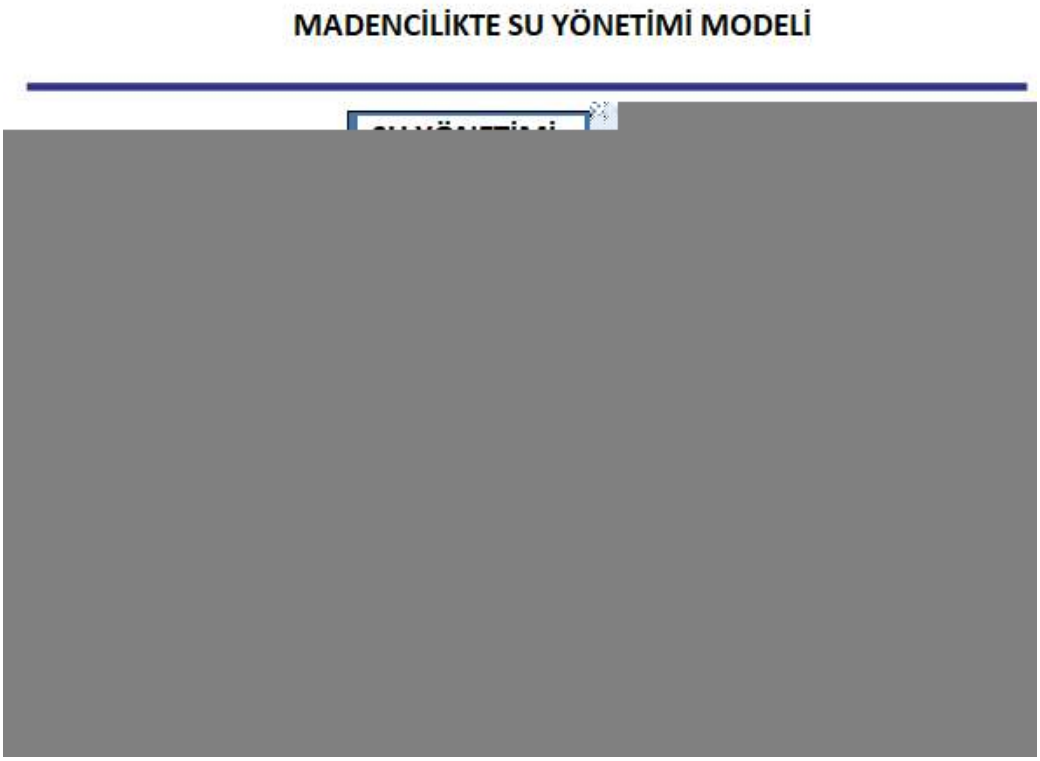
Araştırma modeli kapsamında incelenecek açık işletme ve tesislerinde kontrollü drenaj koşullarının oluşturulması ve su yönetimine dayalı planlama yapılması sonucu, oluşturulmuş yeni plana göre madencilik faaliyetlerinin sürdürülmesi ile ilgili şev stabilitesi, kontrollü patlatma ve mevcut üretim planları konularında öneriler getirilmesi konularını da içermektedir. Aşağıda 11 madde halinde araştırma programının aşamaları verilmiştir. Buna göre;

1. Maden sahasının lokasyonunun incelenmesi ve değerlendirilmesi
2. Jeolojik ve su yönetimi amaçlı arama sondajları ve jeofizik çalışmaların yönetimi
3. Saha verilerine dayalı bilgi alt yapısının oluşturulması ve jeolojik katı model yapımı
4. Su yönetimi temelli gözlem ve pompaj sondaj lokasyonlarının belirlenmesi
5. Maden etki sahası ve dışındaki numune alımı ve analizler ile saha kirlilik arka planının oluşturulması
6. Yüzey ve yeraltı suyu etki değerlendirme çalışmaları ve hidrojeolojik kavramsal modelin oluşturulması
7. Maden faaliyet sahasının susuzlaştırma bakımından değerlendirilmesi
8. Sahadaki su temini ve maden su bütçesinin belirlenmesi
9. Madencilik faaliyetleri kaynaklı deşarj suyu kalitesinin belirlenmesi
10. Maden drenaj planlarının yüzey ve yağmur suyu yönetimi temelli oluşturulması
11. Maden planlaması aşamalarının(delme-patlatma, şev tasarımı, nakliye v.b.) su yönetimi temelli olarak gözden geçirilmesi

Aşağıda Şekil 1. ve Şekil 2. de madenlerde su yönetimi çalışmalarında ilgili faaliyetler ve çalışmalar hakkında genelleştirilmiş akım şeması verilmektedir.

Jeoloji Temelli Saha Etütleri

İncelenen sahadaki jeolojik yapı ve bu yapıya bağlı su varlığının belirlenmesine yönelik olarak sahadaki mevcut veriler ışığında araştırma ve gözlem sondajlarının lokasyonlarının belirlenmesine yönelik olarak genel jeolojik prospeksiyonlar ile jeofizik ve benzeri araştırma programları uygulanmaktadır.Söz konusu araştırmaların alansal büyüklüğünün belirlenmesinde sahadaki mevcut bilgiler ışığında madenin olası etki alanı ve arka planın gözlemlenmesine yönelik analiz güvenliğinin sağlanması büyük önem taşımaktadır. Bu konular belirlenirken sahadaki bilgi alt yapısı detaylı olarak incelenmekte, uzun dönemli mevsimsel iklim değişiklikleri ve bu konudaki mevcut veri tabanı detaylı olarak incelenerek göz önünde bulundurulmaktadır.



Şekil 1. Madencilikte genelleştirilmiş su yönetim modeli şeması (www.preene.com dan düzenlenmiştir)

Şekil 2. Madenlerde su yönetimi kapsamında yapılan işlemler (Göker, Ş., 2016)

Araştırma ve Gözlem Sondajları

Madencilikte başarılı bir su yönetimi, maden hidrojeolojisinin anlaşılması, dolayısı ile yeterli hidrojeolojik verinin toplanması ile mümkündür. Veri toplama, hidrojeolojik araştırmanın en zaman alıcı aynı zamanda maliyetlerinin en yüksek olduğu kısımdır. Mümkün olan her koşulda arama sondajlarının hidrojeolojik amaçlı veri toplanması için kullanılması önerilmektedir(Şekil 3 ve 4). Bu sayede projenin ilerleyen aşamalarında çok fazla zaman kaybettirecek veriler, planlama aşamasında elde edilecek ve sistem hakkında erken fikir sahibi olunması sağlanacaktır (Evin, G., 2014).

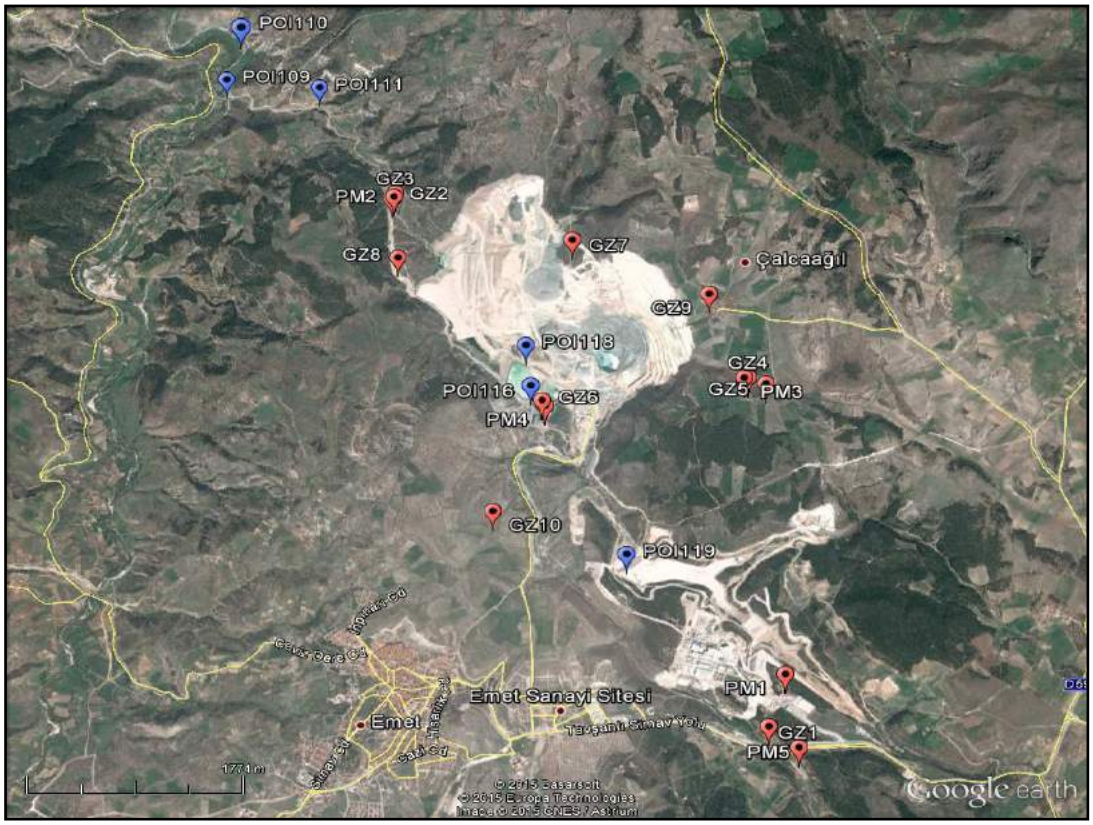
Şekil 3. Emet Kolemanit Açık İşletmesinde su yönetimine yönelik açılan araştırma ve gözlem

Şekil 6. Örnek bir nümerik modelleme sonuçları (10 yıllık 25 aşamalı) (Mengistu ve diğ.,2014)

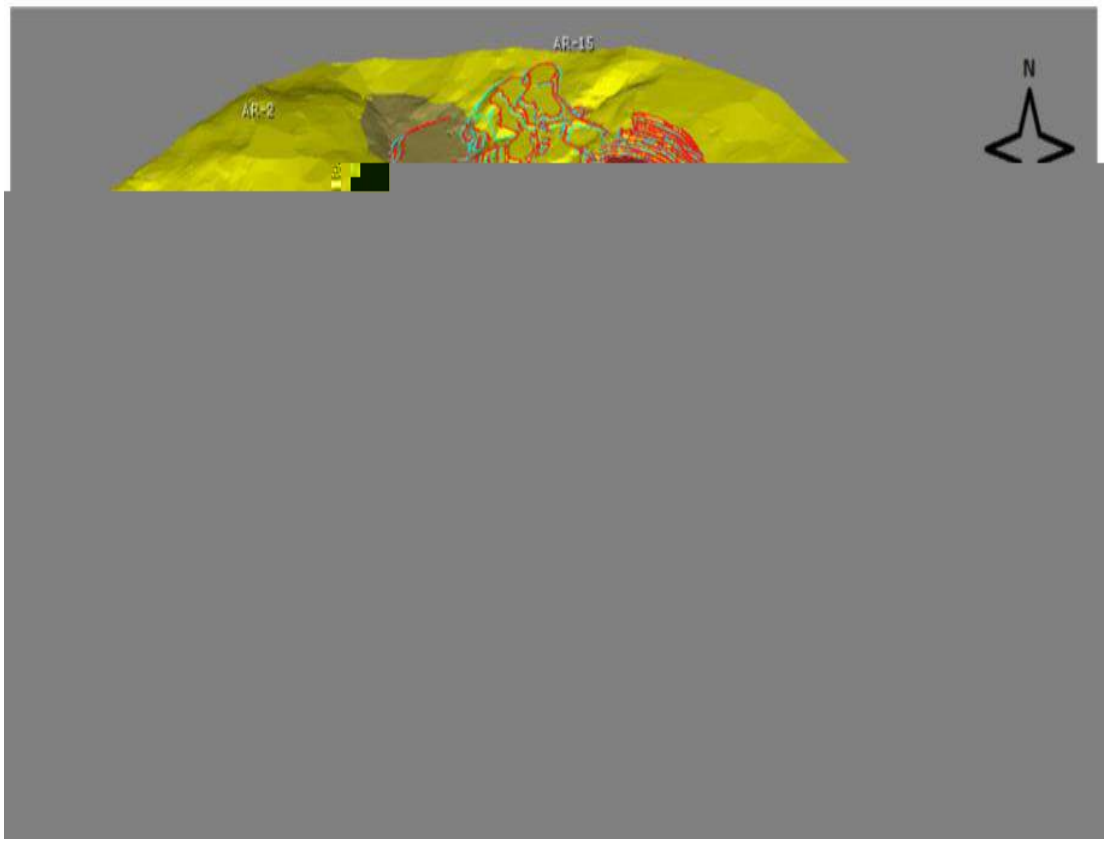
- İşletme Döneminde Yapılan Çalışmalar

Su yönetimi için gerekli verinin toplandığı diğer bir önemli aşama ise maden işletmesinin aktif olarak çalıştığı dönemde mevcut durum belirleme çalışmalarıdır. Genellikle saha programı arama sondajlarından elde edilen veri ve mevcut jeolojik model dikkate alınarak düzenlenir. Açılan sondajlar, hidrolik testler ve mevsimsel izleme çalışmaları ile hidrojeolojik yapı anlaşılır. Bu veriler sahanın kavramsal hidrojeolojik modelinin oluşturulmasında kullanılır. Yine bu aşamada maden projesi ile etkileşimde olabilecek su kaynaklarının fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenerek kayıt altına alınmaktadır. Aşağıda Şekil 7. de bor açık işletmelerinden Emet Kolemanit Açık İşletmesi ve Tesislerinde tarafımızca yürütülen araştırma çalışmasında maden tesisleri genel görüntüsü uydu fotoğrafı üzerinde verilmektedir. Şekil 8 ila 14 arasında saha çalışmaları sonucu elde edilen veri tabanına göre hazırlanmış harita, plan, katı model ve kesitler verilmiştir.

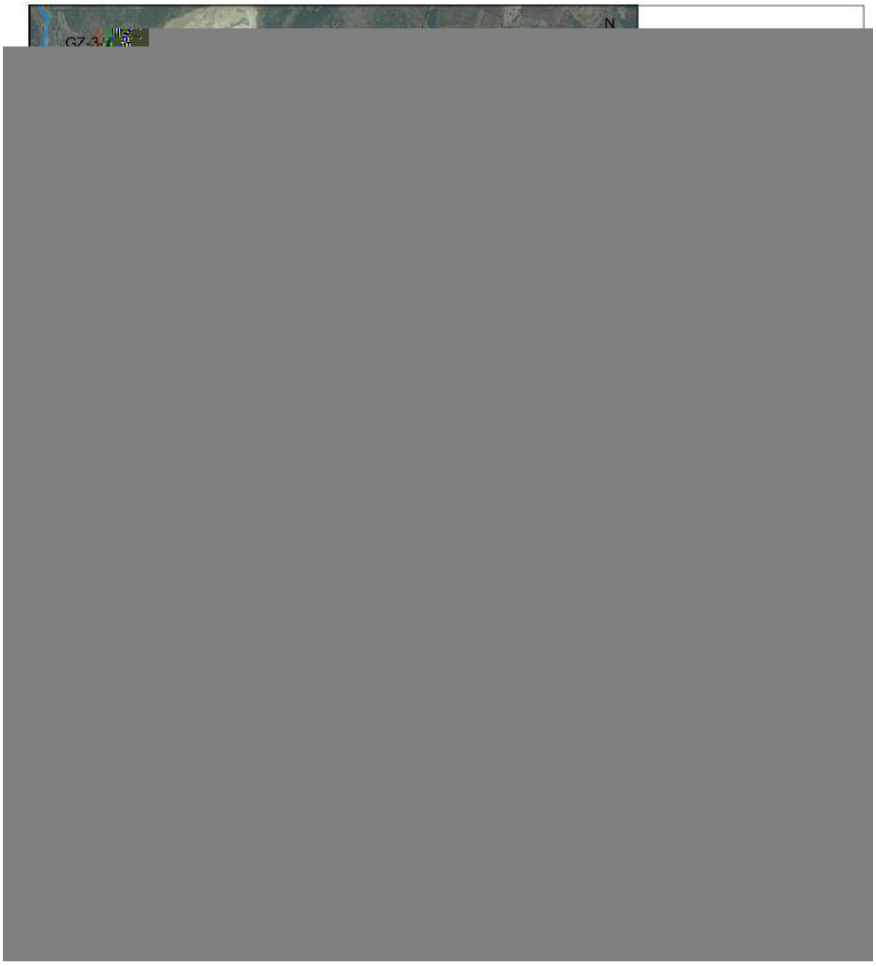
Şekil 7. Emet Kolemanit Açık İşletmesinin uydu görüntüsü (Onargan ve diğ.,2016)



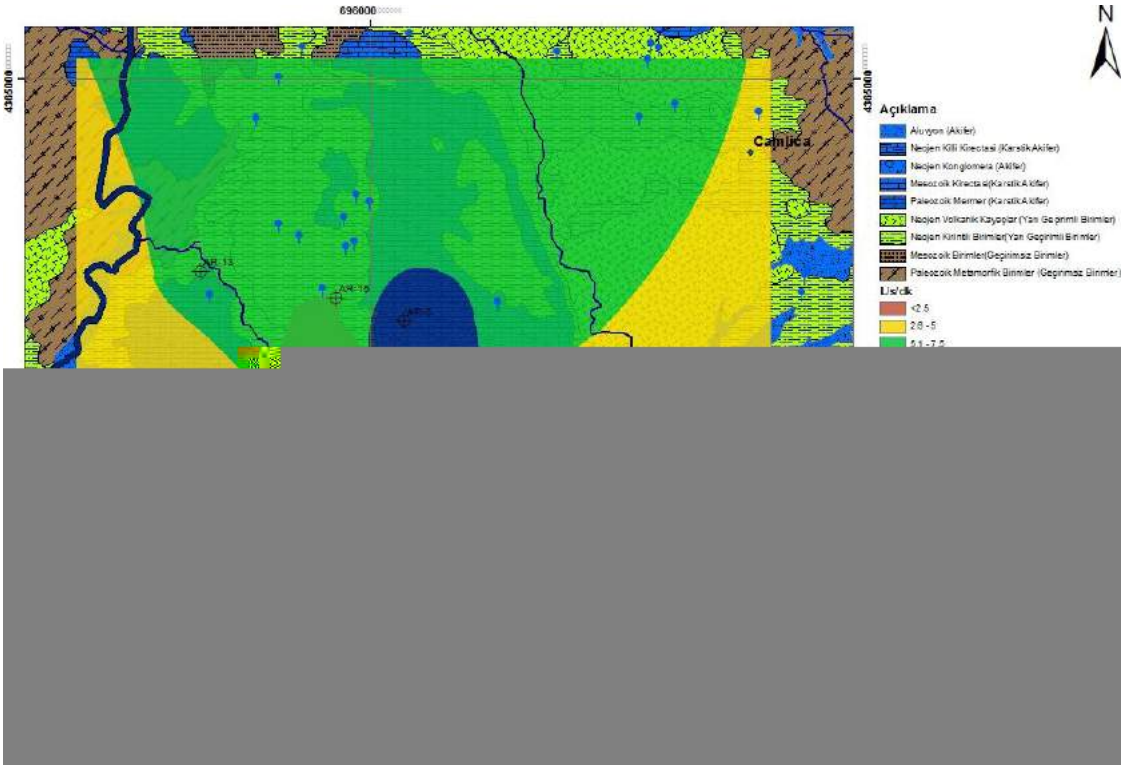
Şekil 8. Su yönetimine yönelik açılan sondaj çalışmasına bir örnek (Onargan ve diğ.,2016)



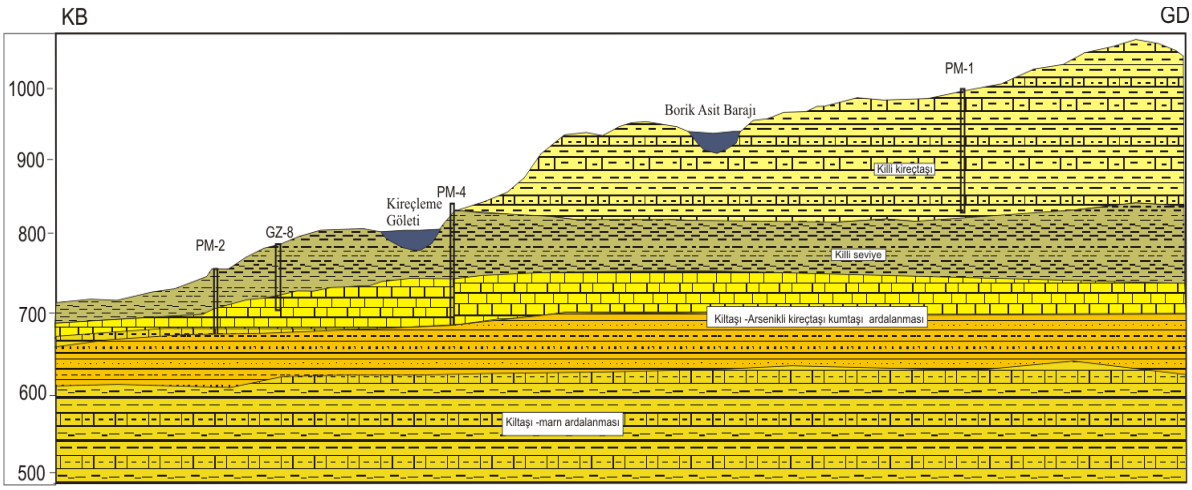
Şekil 9. Proje sahası ve çevresinin 3D kavramsal jeolojik modeli (Onargan ve diğ.,2016)



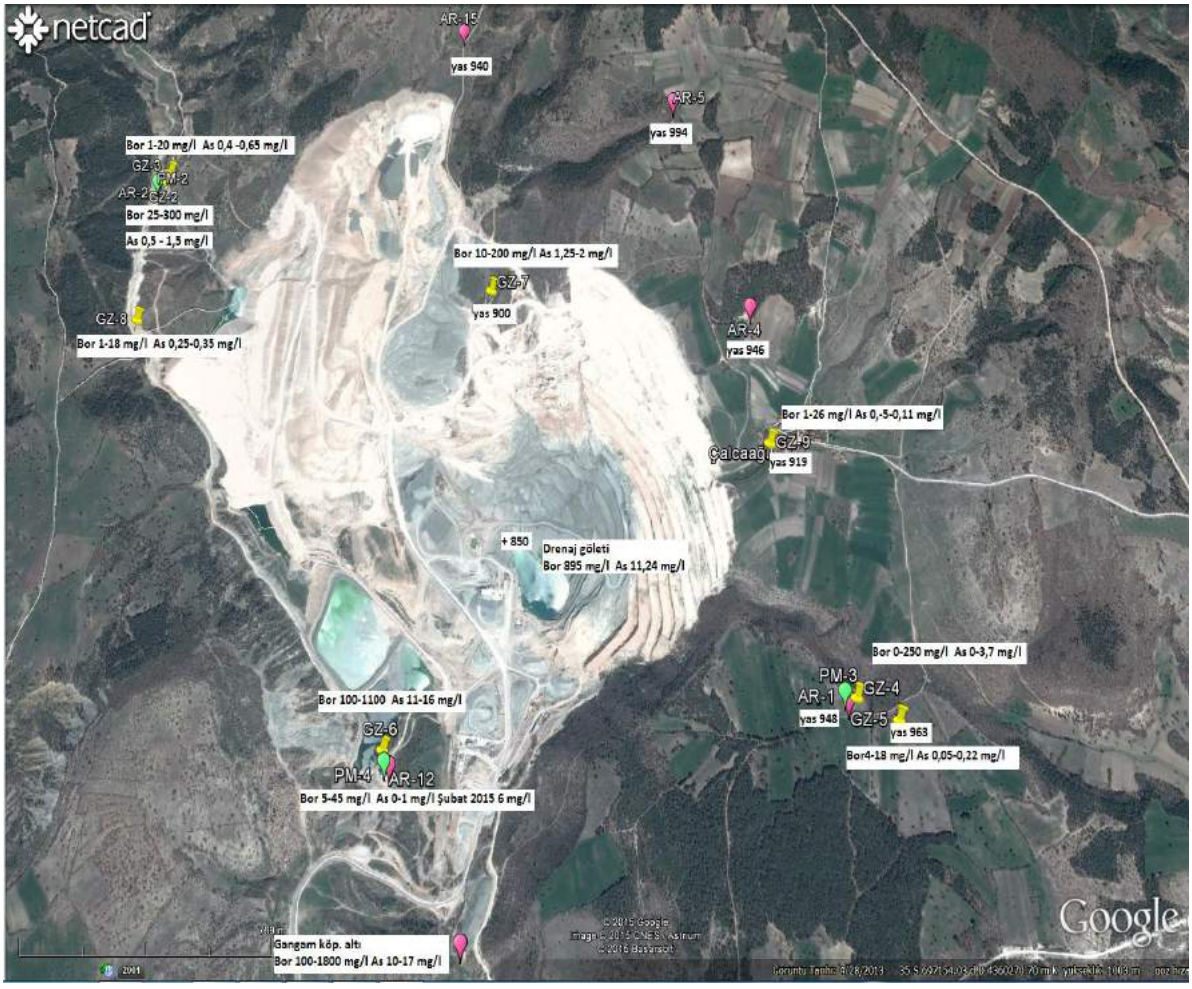
Şekil 10. Örnek bir maden sahası ve civarındaki sığ akiferde yağışlı dönem ortalama yer altı suyu kotları ve akım yönleri haritası((Onargan ve diğ.,2016)



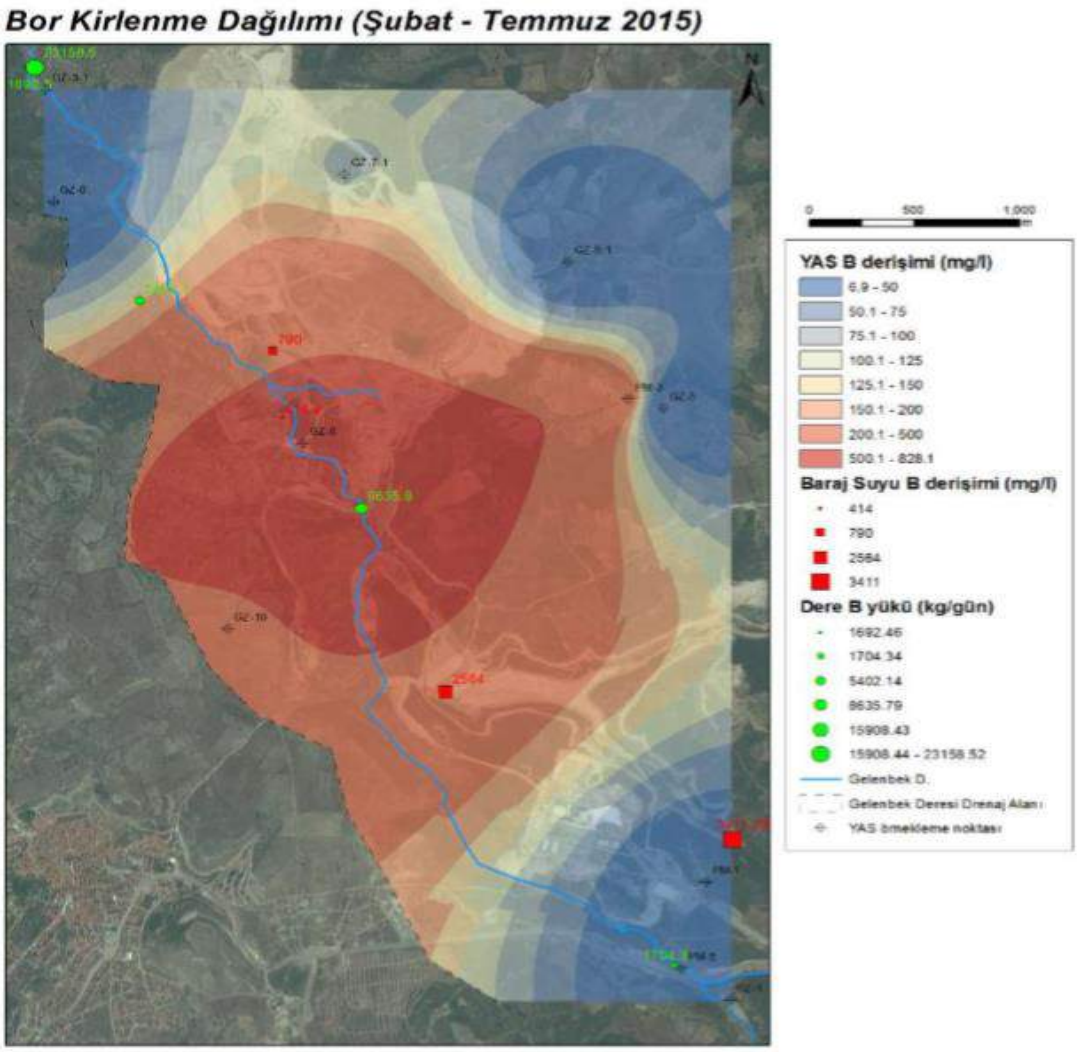
Şekil 11. Çalışma alanında açılan araştırma kuyularından elde edilen Lugeon testlerine göre geçirgenlik haritası (Onargan ve diğ.,2016)



Şekil 12. KB-GD yönlü alınmış jeolojik kesit (Onargan ve diğ.,2016)



Şekil 13. Gözlem sondajlarına göre bor ve arsenik kirliği değerlerinin dağılımı (Onargan ve diğ.,2016)



Şekil 14. Yeraltı suyundaki bor derişim dağılımı, baraj suyu derişimleri ve deredeki bor yükü (yağışlı dönem için) (Onargan ve diğ.,2016)

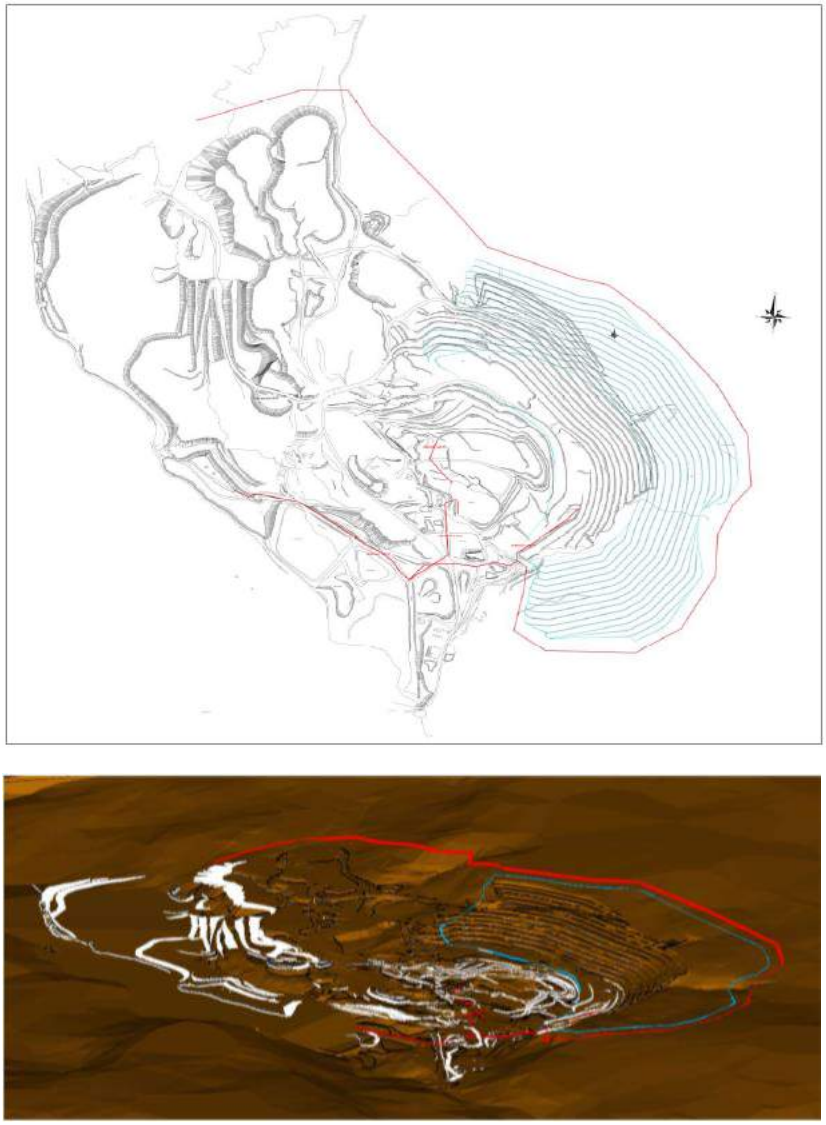
Maden Su Yönetimi ve Kontrollü Susuzlandırma Planı

Sürdürülebilir bir su yönetim planı için, arama programları ya da yapılan maden tasarımları ile birlikte projenin farklı aşamalarda geliştirilmesi ve değerlendirilmesi önem taşımaktadır. Üretim faaliyetlerini sorunsuz ve verimli bir şekilde gerçekleştirmek için önemli bir yönetim faaliyeti olan "planlama" yapmak gerekmektedir Etkin bir plan, uygun hedeflere, hedeflerin başarılması için yerine getirilmesi gereken faaliyetlere ve her faaliyetin düzgün ve etkin biçimde başarılması için yeterli ön sürelere bağlı olarak yürütülmelidir. Proje kapsamında verilerle belirlenen toplam su bütçesi ve drenaj koşullarına bağlı olarak önümüzdeki dönemdeki dekapaj ve cevher üretim planlamasında oluşturulacak drenaj kanalları ve kuşaklama kanalları planlanmaktadır.

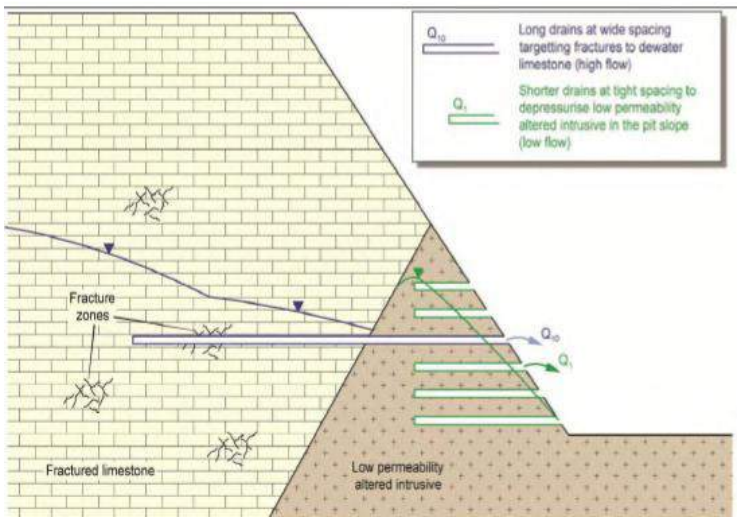
Açık işletme planlarında öngörülecek olan kuşaklama kanalları ve basamaklardaki kontrollü drenaj şartları oluşturularak işletmeye ait drenaj planlaması çalışma kapsamında aşağıdaki örnekte görüldüğü gibi verilmektedir(Şekil 15).

Özellikle geçirimli kayaç özelliğindeki kireçtaşı üst örtü tabakası ile az geçirimli özellikteki cevherli zon kontağından gelen suların cevher ile etkileşimini önlemeye yönelik olarak doygun zonlarda zemin içerisine delikler delinerek barbakanlar yerleştirmek suretiyle zemin suyunun drene edilmesi ve bu suyun mevcut drenaj hattına verilmesi sayesinde gerek kirlilik içeriğinin düşürülmesi, gerekse

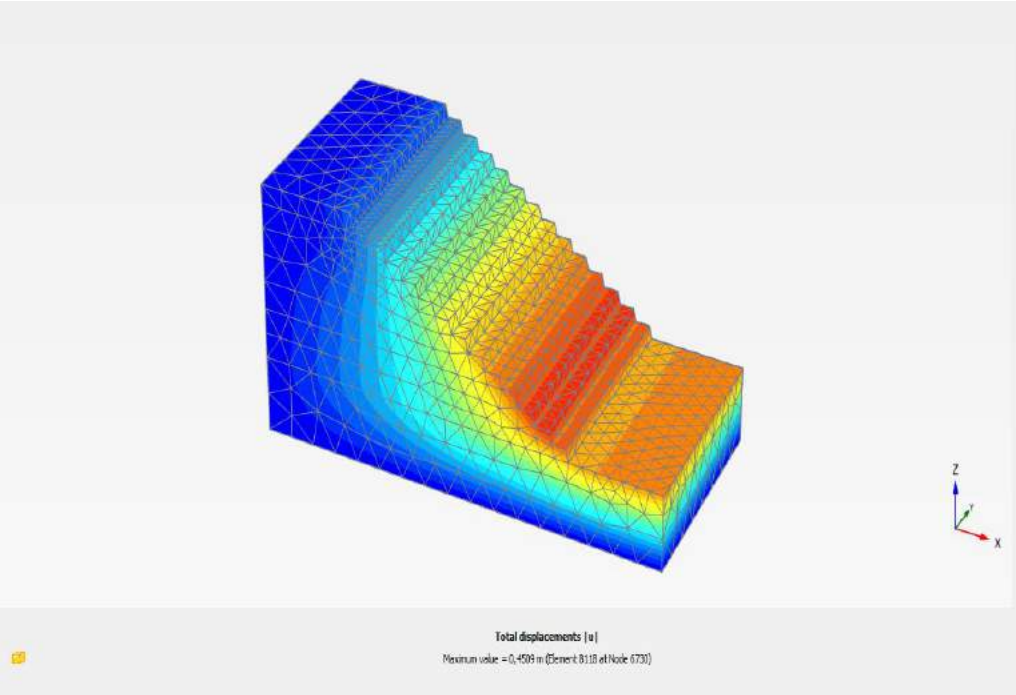
şev duraylılığının sağlanması bakımından yararlı olacağı öngörülmektedir(Şekil 16). Şekil 17 de saha için su kontrollü şev tasarımına yönelik nümerik analiz sonucundan bir örnek verilmiştir.



Şekil 15. Emet Kolemanit Açık İşletmesinin 2013-2023 yılları arası işletme planına göre önerilen yüzey suyu kuşaklama kanalı ve drenaj sistemi bağlantılarının iki ve üç boyutlu gösterimi (Onargan ve diğ.,2016)



Şekil 16. Basamak içerisindeki zemin içi suya yönelik çok delikli drenaj sondaj uygulaması (Leech,S.&McGaan, M., 2008)



Şekil 17. Su kontrollü şev stabilitesine yönelik nümerik modelin deforme olmuş hali (Maks. toplam deformasyon: 45.09 cm deformasyon) (Onargan ve diğ.,2016)

Açık ocak işletme tabanında oluşturulan drenaj havuzundaki derişimlerin genelde yüksek olması nedeniyle uygulanacak olan drenaj planlarında yüksek derişimli ocak atık sularının mümkün mertebe konsantratör atık barajına verilmesinde, kontrollu drenaj koşullarının sağlanması bakımından önem taşıdığı da düşünülmektedir.

SONUÇLAR

Su yönetimi, tüm maden ömrü boyunca, örneğin madencilik faaliyetlerinde yapılan değişiklikler su dengesini etkilediğinde geliştirilmesi ve güncellenmesi gereken sürekli bir süreçtir. Uygun bir su yönetim sistemi, madene faydalı olabilir. Su dengesi yönetimi eylemlerinin planlanması maden yaşam döngüsünün erken aşamalarında başlamışsa, çeşitli avantajlar elde edilebilir. Buna karşılık madenlerde su yönetimi çok aşamalı bir süreç olup titizlikle yürütülmesi gerekir. Geç kalınmış bir su yönetimi büyük sorunlar doğurabilir.

İyi bir su yönetim planlaması için gerekli bütün su analizleri yapılmış olmalıdır. İşletme öncesi elde edilen veriler yardımı ile sahanın nümerik modellemesi yapılmalıdır. Veri toplama aşamasında su kaynaklarının fiziksel ve kimyasal özellikleri kayıt altına alınmalıdır. Sadece yeterli veri ile kalibre edilmiş nümerik modeller etki değerlendirmede kullanılmalıdır. Projenin erken aşamalarında toplanacak hidrojeolojik sahanın gerekli su bütçesi ile ilgili bilgi vermektedir. Yapılan araştırmalar ve çalışmalar kapsamında iyi yapılmış bir su yönetim planlaması, gerek işletmeler gerekse çevre açısından büyük kazançlar sağlamaktadır.

Ülkemiz için çok önemli bir hammadde kaynağı konumundaki bor sahalarında yürütülen madencilik faaliyetlerinin tamamında su yönetimine yönelik çalışmalar hali hazırda bir bölümünde yapılmış ve bir kısmı da devam etmektedir. Bu çalışmaların belirli bir sistematik düzende yapılıyor olması ileriki çalışmalara ışık tutması bakımından büyük bir önem arz etmektedir.

TEŞEKKÜR

Bor maden işletmelerinde yapılan araştırmalarda bu tür projeleri destekleyen Etimaden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

DHI-WASY GmbH 2014. FEFLOW Version 6.2. Page visited: 20.8.2014. Available at: http://www.feflow.com/aboutfeflow.html, 2013.

Evin, G. 2014. "Maden Dizaynı ve Su Yönetimi" Makale, www.srkturkiye.com.

Göker, Ş., (2016); "Madenlerde Su Yönetimi", D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Bitirme Tezi (Proje Danışmanı: Prof. Dr. Turgay Onargan), İzmir.

Julien, M.R., Gowan, M., Nalecki, P. & Kissiova, M. 2005. Water balance and its integration in mine operation through the use of real-world systems modelling tools. 2005 Symposium Mines and the Environment, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada.

Leech, S. and McGann, M. 2008. Open pit slope depressurization using horizontal drains – a case study. Mine Water and the Environment. Rapantova, N. and Hrkal, Z. (Eds.) Proceedings of the 10th International Mine Water Association Congress, Karlsbad, Czech Republic,73–76.

Mengistu, Haile & Tessema, Abera & Abiye, Tamiru & Demlie, Molla & Lin, Haili. (2014). Numerical modeling and environmental isotope methods in integrated mine-water management: a case study from the Witwatersrand basin, South Africa. Hydrogeology Journal. 23. 10.1007/s10040-014-1216-z.

Onargan, T., Şimşek, C., Aksoy, C.O., Elçi, A., Küçük, K., Akıncı, G., Aksoy, N., Demirkıran, Z., Güler, E., Güven, D., Bölükbaşı, A., Özacar; V. (D.E.Ü.) (2016); "Espey Bölgesi Yeraltı Kalitesini Etkileyen Sebeplerin Araştırılması ve Kontrollü Drenaj koşullarının Belirlenmesi Projesi" D.E.Ü. Döner Sermaye Projesi, İZMİR.

Salonen, V.-P., Korkka-Niemi, K., Moreau, J. & Rautio, A. 2014. Kaivokset ja vesi – esimerkkinä Hannukaisen hanke. (in Finnish) Geologi 66, 8–19.

www.preene.com

ATIK SULARDAN BORUN AKTİF KARBON İLE MODİFİYE EDİLMİŞ KRİYOJELLER İLE GERİ KAZANIMI

Hande Dilara Girgin[1], Ceren Haktanır[2]

[1]Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler A.B.D. (handedilarag@gmail.com)

[2]Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler A.B.D. (ceren.oktar@gazi.edu.tr)

ÖZET

Türkiye, dünyanın bor rezervlerinin yaklaşık % 60'ına sahiptir. Bor kimya, seramik, kağıt, ahşap, otomotiv, cam, ilaç ve kozmetik sanayisi gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Ayrıca nanoteknoloji araştırmalarında, ileri teknoloji araştırmalarında, fotoğrafçılıkta da kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra insan bünyesi ve bitki gelişimi açısından birçok faydası da bulunmaktadır. Ancak birkaç mg/L derişimindeki bor hem insan hem de bitkilere zarar verebilmektedir. Bor derişimi jeotermal atık sularda 30-40 mg/L kadar yüksek derişime sahip olmaktadır [2]. Bu nedenle borun hem geri kazanımı hem de atık sulardan uzaklaştırılması önem kazanmaktadır. Bu çalışmada atık sulardan bor geri kazanımı için aktif karbon-PHEMA kompozit kriyojel sisteminin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen PHEMA kompozit kriyojelleri kullanarak sularda bulunan borun geri kazanımı için adsorpsiyonu farklı pH ve farklı derişim aralıklarında incelenmiştir. Bunun sonucunda bor adsorplama yüzdeleri ve optimum işletme koşulları belirlenmiştir.

ABSTRACT

Turkey has about 60% of the world's boron reserves. Boron is widely used in many industrial fields such as chemicals, ceramics, paper, wood, automotive, glass, pharmaceutical and cosmetics industry [1]. It is also used in nanotechnology research, advanced technology research and photography. In addition, it has many benefits for human body and plant development. However, boron at several mg / L concentrations can damage both human and plants. Boron concentration in geothermal wastewater has a high concentration of 30-40 mg / L [2]. For this reason, both the recovery of boron and its removal from waste water are important. In this study, synthesis and characterization of activated carbon-PHEMA composite cryogel system for boron recovery from wastewater is studied. By using the synthesized composite cryogels, the adsorption of the boron in water was investigated at different pH and different concentration ranges. As a result, the percent adsorption and optimum operating conditions were determined.

GİRİŞ

İnsan sağlığını ve tarımsal üretimi olumsuz etkileyen içme ve sulama sularındaki borun uzaklaştırılması ve geri kazanımı için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları iyon değişimi, membran prosesleri ve adsorpsiyondur. Ancak bazı yöntemlerde bor geri kazanımında çeşitli kısıtlamalar nedeniyle standardlar sağlanamamaktadır. Özellikle düşük bor derişimlerinde çeşitli kısıtlamalar mevcuttur. Su ve atıksulardan adsorpsiyon yöntemi ile maddelerin uzaklaştırılması ve geri kazanımında düşük maliyetli ve kolaylıkla elde edilebilir materyallerin kullanılması ile ilgili araştırmalar son yıllarda artmıştır [3]. Bunun için kil, modifiye edilmiş kil, polimerik jeller, sepiyolit, kırmızı çamur, klinoptilolit, ve aktif karbon gibi adsorbentler kullanılmaktadır [3].

Aktif karbon genellikle hiçbir yapısal formülü olmayan. Kimyasal analiz yoluyla karakterize edilemeyen, yüksek adsorplama özelliği olan mikro ve çok gözenekli karbonlu malzemelere denir. Gözenek hacmi ve yüzey alanı çok yüksektir. Mikrokristalin yapıdadır. Genellikle aktif karbonun gözenek hacmi 0,2 cm^3/gr dan, yüzey alanı 400 m^2/gr dan daha fazladır. Gözenek boyutları genellikle en az 3 A^o dur [4].

Kriyojeller kısmen donmuş ortamda radikalik polimerizasyon ile hazırlanmaktadır [5-7]. Geniş gözenekli yapıları sayesinde düşük basınç düşmesine neden olmakta ve yüksek viskoziteye sahip ortamlarda (atık sularda olduğu gibi) çalışma problemini ortadan kaldırmaktadır. Bütün bu avantajlarına karşın jel matriksinde geniş gözeneklerin varlığı ve dolayısıyla düşük yüzey alanı nedeniyle kriyojellerin adsorpsiyon kapasitesi düşüktür. Ayırma işlemlerinde süpermakrogözenekli kriyojelin bağlama kapasitesini artırmak büyük öneme sahiptir. Bu amaçla kriyojel yapısına nano–mikro partiküllerin gömülmesi etkili yaklaşımlardan birisidir [8,9]. Bu çalışmada, literatürden farklı olarak yeni bir yaklaşımla atık sulardan borun uzaklaştırılması ve geri kazanımı için aktif karbon pHEMA kriyojel matris içine gömülerek kompozit membranlar sentezlenmiş, SEM ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen PHEMA kompozit kriyojelleri kullanarak sularda bulunan borun geri kazanımı için pH ve başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Aktif karbon katkılı PHEMA kompozit kriyojellerin bor adsorplama yüzdeleri belirlenmiştir.

YÖNTEMLER

1. PHEMA-AC Kompozit Kriyojel Sisteminin Sentezi

Monomerler (1,6 mL HEMA ve 0,3 g N, N-metilen-bis (akrilamid) (MBAAm) deiyonize su (5 mL) içinde çözüldü. Karışım monomerlerin toplam derişimi % 16 (w/v) olacak şekilde hazırlandı. Elde edilen çözeltiye 5.0 mg toz aktif karbon (AC) ilave edildi ve homojen bir süspansiyon elde edilinceye kadar karıştırıldı Kriyojel, TEMED ve APS ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonuyla üretildi. APS (20 mg ,toplam monomer derişiminin % 1 (w/v)) eklendikten sonra çözelti bir buz banyosunda 2-3 dakika soğutuldu. Çözeltiye TEMED (20 µL, toplam monomer deişiminin % 1 (w/v)) ilave edildi ve tepkime karışımı, 1 dakika boyunca karıştırıldı, daha sonra reaksiyon karışımı, 1.5 mm kalınlığında aralayıcılarla ayrılmış iki cam plaka arasına döküldü, plakalar arasındaki polimerizasyon çözeltisi, −16 °C' de 24 saat boyunca donduruldu ve daha sonra oda sıcaklığında eritildi. Elde edilen kriyogel tabakaları, bir perforatörle dairesel parçalara (2 cm çapında) kesildi. Tepkimeye girmemiş monomer veya başlatıcıları uzaklaştırmak için etanol ve suyla yıkandı ve daha sonra 4 ° C'de % 0.02 sodyum azit çözeltisi içinde saklandı.

2. Sentezlenen Kompozit Sistemin Karakterizasyonu Karakterizasyon

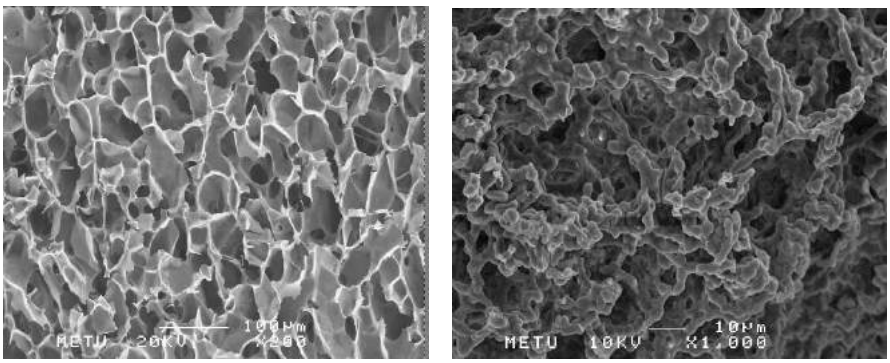
Hazırlanan PHEMA-Aktif Karbon kriyojel kompozit sisteminin yüzey ve yığın yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL, JSM-6400, Tokyo, Japonya) kullanılarak incelenmiştir.

3. Bor Adsorpsiyon Deneyleri

Sentezlenen kompozit sistem kullanılarak yapılan Bor adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç Bor derişimi ve çözelti pH'ının etkisi 25 mL'lik tampon çözeltiler kullanarak incelenmiştir. Farklı pH (3-9) ve başlangıç Bor derişiminde (10-50 mg/L) çözeltiler kullanarak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde yaklaşık 0.1 g ağırlığındaki kriyojel diskler belirlenen pH ve derişimdeki çözeltilere eklenmiş ve bu çözeltiler 25°C' deki çalkalamalı su banyosunda 150 rpm'de 4 saat karıştırılmıştır. Kriyojeller eklenmeden önce ve 4 saat sonunda çözeltiden örnekler alınarak ICP-OES ile derişimler belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentetik atık sulardan Borun geri kazanılması için sentezlenen aktif karbon gömülü kriyojellerin oluşması sırasında meydana gelen buz kristalleri, polimerizasyon işlemi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek erimesi sağlanır. Buz kristallerinin erimesi sonucunda birbiri ile bağlantılı makro gözenekli polimer ağ yapı oluşur. Birbiri ile bağlantılı makro gözeneklere sahip PHEMA ve PHEMA-Aktif Karbon kompozit kriyojellerin SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir.



(a) **(b)**

Şekil 1: (a) pHEMA (b) AC-pHEMA kompozit sisteminin SEM görüntüleri

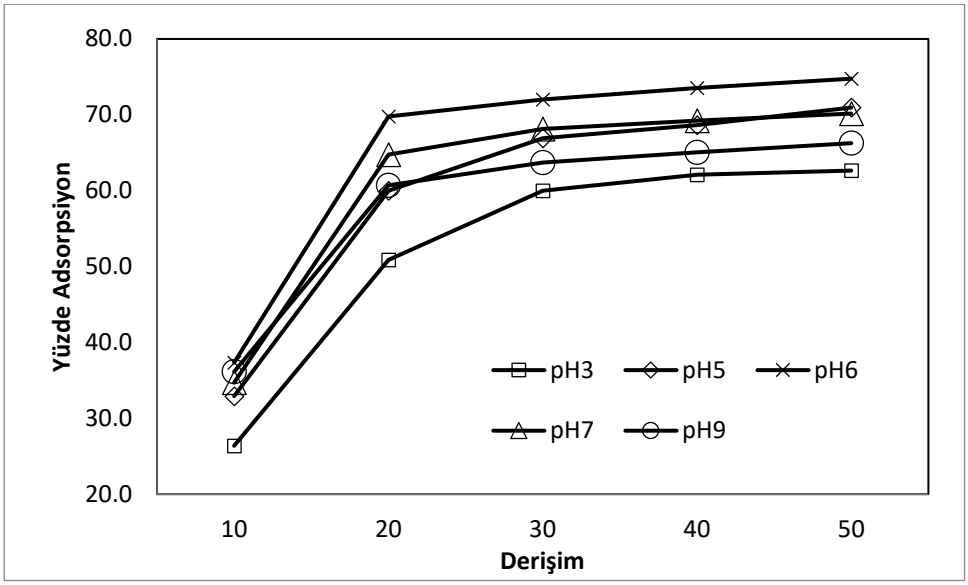
PHEMA kriyojellerin gözenek boyutu 10 μm ile 200 μm arasında değişmektedir. Oluşan gözeneklerin şekli ve büyüklüğü buz kristallerine bağlıdır. PHEMA-Aktif karbon kompozit kriyojel sisteminde ise aktif karbonun kriyojel yüzeyine düzenli bir şekilde dağılarak yapıya entegre olduğu gözlenmektedir. Makro gözenekli yapı içerisine yerleşmiş olan aktif karbon, PHEMA kriyojellere göre daha geniş bir yüzey alanı sağlamıştır. Her iki kriyojel türünde de gözenek dağılımı ve yapıdaki gözenek örgüsünün homojen olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç borik asit derişimi, adsorpsiyon verimini etkileyen önemli faktörlerden birisini oluşturmaktadır. Başlangıç borik asit derişimi, sıvı ve katı faz arasındaki borik asit kütle transfer direncini yenmek için önemli bir itici kuvvet sağlamaktadır. Bu nedenle daha yüksek başlangıç borik asit derişimi, adsorpsiyon işlemini daha etkin hale getirmektedir [10].

Borik asit derişimin yüzde adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla 10-50 mg/L başlangıç borik asit derişimi değerlerinde çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar; 25 °C sıcaklık, 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. pH değerinin ve başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine olan etkisini incelemek için pH 3,5,6,7 ve 9 değerlerinde çalışılmıştır. Bunun için pH 3-9 aralığında ve 10-50 mg/L borik asit içeren tampon çözeltiler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2 incelendiğinde bütün pH değerleri için başlangıç borik asit miktarı arttırıldığında yüzde adsorpsiyon değerinin 20 mg/L değerine kadar hızlı bir şekilde arttığı ancak bu değerden sonra ivmenin yavaşladığı hatta 40 mg/L değerinden sonra sabitlendiği görülmektedir. Yüzde adsorpsiyon bütün başlangıç borik asit değerleri için pH 3'den pH 6'ya kadar artmış, pH 6'da en yüksek değerine ulaştıktan sonra düşmüştür. En yüksek adsorpsiyon değeri pH 6 ve başlangıç borik asit değeri 50 mg/L'de % 75 olarak belirlenmiştir.

Boron sulu çözeltilerde borik asit (H_3BO_3) ve borat anyonu ($B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_5O_6(OH)_4^-$) şeklinde bulunmaktadır [11]. Kuvvetli asidik ortamlarda (2<pH<4) baskın tür borik asittir. Bu tür su ile direkt yarışma nedeniyle aktif karbon yüzeyine zayıf olarak tutunmaktadır. Bu da düşük pH değerlerinde borik asitin yüzde adsorpsiyon değerinin düşük olmasının nedeni olarak gösterilebilir. Çözelti pH değeri 2'den 6'ya yükseltildiğinde borat anyonu derişimi artmaktadır. Bu da borat anyonunun adsorpsiyonunun artmasını sağlamaktadır [12]. Şiddetli bazik ortamlarda ise hem aktif karbon yüzeyinin negatif yüklü olması hem de hidroksil iyonları ile borat anyonunun yarışması nedeniyle adsorpsiyon düşmektedir.



Şekil 2: Farklı pH ve derişiml değerleri için yüzde borik asit adsorpsiyonu

SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmada aktif karbon ile modifiye edilmiş pHEMA kriyojeller kullanılarak sentetik atık sulardan bor uzaklaştırılması ve geri kazanılması çalışılmıştır. Farklı pH ve başlangıç derişim değerlerinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzde adsorpsiyon 50 mg/L borik asit derişiminde pH 6'da % 75 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak pHEMA kriyojele aktif karbon gömülmesinin bir kriyojenik adsorbanın adsorpsiyon kapasitesindeki artış için önemli bir rol oynadığı ve önerilen malzemenin etkin bir adsorban ve borik asidin geri kazanımı açısından alternatif olarak sınıflandırılabileceği sonucuna varılabilir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Dilek, C.; Özbelge, H.Ö .; Bicak, N.; Yilmaz, L. , Sep. Sci. Tech., 37, 2002, 1257.
2. Geffen, N.; Semiat, R.; Eisen, M.S.; Balazs, Y.; Katz, I.; Dosoretz, C.G. J. Mem. Sci., 286, 2006, 45.
3. Bilici Başkan, M.; Atalay, N., Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 20 (3), 2013, 78 – 84.
4. Yazoğlu, P. T. "Pirinç Kabuğu Külünden Üretilen Kalsiyum Silikatın ve Aktif Karbonun Ağır Metal Adsorpsiyon Kapasitelerinin Kıyaslanması" Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, (Ekim 2010)
5. V. I. Lozinsky, I. Y. Galaev, F. M. Plieva, I. N. Savina, Trends in Biotechnol., 21, 2003, 445-451.
6. C. Babaç, H.Yavuz, I.Y. Galaev, E. Pişkin, A. Denizli, React. Funct. Polym., 66, 2006, 1263-1271.
7. P. Arvidsson, F.M. Plieva, V.I. Lozinsky, I.Y. Galaev, Mattiasson, B., J. Chromatogr. A, 986, 2003, 275-290.
8. N. Bereli, G. Şener, E.B. Altıntaş, H. Yavuz, A.Denizli, Materials Science and Engineering C, 30, 2010, 323-329.
9. M.L. Noir, F. Plieva, T. Hey, B. Guieysse, B. Mattiasson, B., J. Chromatogr. A, 1154, 2007, 158-164.
10. K.Y. Foo, L.K. Lee, B.H. Hameed, Chem.Eng.J., 223, 2013, 604-610.
11. N.N. Greenwood, The Chemistry of Boron, Pergamon Press, New York, 1973.
12. T.E. Köse, H. Demiral, N. Öztürk, Desalin.Water.Treat., 29, 2012, 110-118.

Bor ve Sağlık Uygulamaları

Boron and Health Applications

Does Boron Exposure Pose a Risk to Human Health at Occupational and/or Environmental Exposure Levels?

Yalçın Duydu[1]*, Nurşen Başaran[2], Can Özgür Yalçın[1], Aylin Üstündağ[1], Sevtap Aydın[2], Hatice Gül Anlar[2], Merve Bacanlı[2], Kaan Aydos[3], Cem Somer Atabekoğlu[4], Klaus Golka[7], Katja Ickstadt[5], Tanja Schwerdtle[6], Matthias Werner[5], Hermann M. Bolt[7]

[1]Ankara University, Faculty of Pharmacy, Department of Toxicology, 06100 Ankara, Turkey (duydu@pharmacy.ankara.edu.tr)

[2]Hacettepe University, Faculty of Pharmacy, Department of Toxicology, 06100 Sıhhiye, Ankara, Turkey

[3]Ankara University, Faculty of Medicine, Department of Urology, Ankara, Turkey

[4]Ankara University, Faculty of Medicine, Department of Gynecology and Obstetrics, Ankara, Turkey

[5]TU Dortmund, Faculty of Statistics, 44221 Dortmund, Germany

[6]University of Potsdam, Institute of Nutritional Science, Department of Food Chemistry, 14558 Nuthetal, Germany

[7]Leibniz Research Center for Working Environment and Human Factors (IfADo), 44139 Dortmund, Germany

ABSTRACT

Boric acid and sodium borates are currently classified in the EU-CLP regulation as "toxic to reproduction" under "Category 1B", with the hazard statement of H360FD. This has prompted studies on boron-mediated reprotoxic effects in boron exposed populations. However, boron mediated reprotoxic and developmental effects could not be confirmed in epidemiological studies conducted in Turkey so far. Mainly these studies composed of two major parts.

The first part of the study named as "Boron Project I" and was performed between the years of 2008 – 2010 in male (n=204) workers employed in Bandırma Boric Acid Production Plant. In spite of very high mean blood boron concentration in the high exposure group (223.89 ± 69.49 ng B/g blood) the sperm quality parameters and the levels of sex hormones (FSH, LH and testosterone) were statistically not different from the control group.

The second part of the study named as "Boron Project II" and was performed between the years of 2014 – 2017 in couples (males=212; females=199) residing in Bandırma and Bigadiç (Bigadiç Boron Works) regions. The mean blood boron concentration determined for the male workers of the extreme exposure group (570.6 ± 160.1 ng B/g blood) was much higher than that was observed in "Boron Project I". In spite of this extreme level of boron exposure, boron mediated reprotoxic effects in male workers was still not determined. Accordingly, the outcomes of the "Boron Project I" was confirmed by the results of the "Boron Project-II". Boron mediated effects on the Y:X chromosome ratio in semen samples of male workers and the sex ratio at birth were investigated within the scope of the

"Boron Project II". However, statistically significant association between blood boron concentrations and these parameters have not been determined.

Evaluation of boron mediated effects on the birth weights of newborns and pregnancy outcomes in females (n=199) were also among the primary aims of the "Boron Project II". The mean blood boron concentration of females allocated in the high exposure group was very high (274.58 ± 213.00 ng B/g blood) and reflects an extraordinary daily boron exposure. However, boron mediated effects on the birth weights of newborns and pregnancy outcomes (preterm birth, congenital anomalies, induced abortion, miscarriage, stillbirth, early neonatal death, neonatal death, infant death etc.) have not been observed in studied females.

Consequently, boron-mediated adverse effects on reproduction (males) and development (females) have not been observed even under extreme occupational and/or environmental exposure conditions. Therefore, the results of our epidemiological studies indicate that boron mediated reprotoxic and developmental effects are not relevant to humans under any feasible and realistic conditions of exposure.

INTRODUCTION

Boric acid and sodium borates are classified as toxic to reproduction under category 1B with the hazard statement of H360FD in the CLP Regulation (EC) No. 1272 / 2008 on the classification, labelling and packaging of substances and mixtures. After the entry into force of this regulation, the risk perception of the population for boric acid and sodium borates increased dramatically. In essence this classification is based on the "hazard assessment" and doesn't reflect the human risk. Therefore, epidemiological studies in boron exposed populations were needed in order to assess the human risk. Turkey performed the most comprehensive epidemiological studies over the world within the years of 2008 and 2017 in boron exposed population. (n= 615, males= 416, females= 199).

The first study (Boron Project I) was performed between the years of 2008 – 2010 in male (n=204) workers employed in Bandırma Boric Acid Production Plant. Boron mediated effects on sperm quality parameters (concentration, motility and morphology) and sex hormones (FSH, LH and testosterone) were evaluated within the scope of this study (1,2).

The second part of the study (Boron Project II) was performed between the years of 2014 – 2017 in couples (males=212; females=199) residing in Bandırma and Bigadiç (Bigadiç Boron Works) regions. The major aim of the Boron Project-II was to confirm the results observed in our "Boron Project-I" and to investigate the boron mediated developmental effects in females (3,4). Boron mediated effects on the Y:X chromosome ratio in semen samples of male workers and the sex ratio at birth were also investigated within the scope of the Boron Project-II (5).

METHODS

The study was approved by the Ethics Committees of the Hacettepe University School of Medicine (no: HEK 08/167, date: 22.10.2008) and Ankara University School of Medicine (no: 20-853-14, date: 08/12/2014). All participants gave their informed consent prior to participation. Detailed information about the sampling areas, questionnaire survey and sampling/determination procedures of/in food, water, air, semen, urine and blood samples has previously been provided (1-5). Briefly;

The first epidemiological study (Boron Project I) was conducted in "Badırma Boric Acid Production Plant" in male workers (n=204). The second epidemiological (retrospective) study (Boron Project II) was performed in both Bandırma and Bigadiç with a larger sample size. The male volunteers of this study were employed in "Bigadiç Boron Works" or "Bandırma Boric Acid Production Plant". Environmental exposure was the major source of boron exposure for the female volunteers residing in Bandırma or Bigadiç region of Balıkesir. In total, 212 male and 199 females (as couples) were sampled in this study. The daily boron exposure (DBE) of all males and females was calculated as the sum of the boron concentrations in daily consumed food, water and inhaled air during the 8 hour work shift (for the male workers only). Blood, urine and semen samples were sampled from each volunteers in order to determine the boron concentrations (internal exposure) as the biomarkers of exposure. The demographic information of both male and females and pregnancy outcomes of females were gathered by the questionnaire survey.

Sperm quality parameters (concentration, motility and morphology) were determined by SQA-V Gold Sperm Quality Analyzer in fresh semen samples (1,4). The DNA damage in sperm cells were determined by using alkaline comet assay as described previously (2). Y- or X- bearing sperm cells in semen samples were identified by using fluorescence in situ hybridization (FISH). The "Cytocell FAST FISH prenatal X, Y and 18 Enumeration Probe Kit (LPF 002)" was used for detection and quantification of chromosomes X, Y and 18 by FISH. The probes are specific for the alpha satellite DNA sequences at the DXZ1, DYZ3 and D18Z1 regions of the chromosome X (green), Y (orange) and 18 (blue), respectively. The standard protocol recommended by the manufacturer (Cytocell) was applied (5).

All participants (males and females) were classified into exposure groups according to their blood boron concentrations and boron mediated effects were evaluated between these exposure groups. Accordingly; boron mediated effects on sperm quality parameters, sex hormone levels, Y:X sperm ratio and sex ratio at birth was investigated in male volunteers while birth weights of newborns and pregnancy outcomes were investigated in female volunteers.

Boron concentrations in food, water, air and biological samples (semen, blood, urine) were determined by using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) or by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (1-5).

All statistical tests were performed with R, a language and environment for statistical computing, version 2.11.1. The local as well as the multiple significance levels of the tests were set at 0.05.

RESULTS AND DISCUSSION

The study composed of two main part which named as "Boron Project I" and Boron Project II". Therefore the results are presented under two headings as shown below;

Boron Project I – Bandırma 2008-2010: This study was performed in 204 workers employed in Bandırma Boric Acid Production Plant with the aim of investigating the boron mediated reprotoxic effects in boron exposed male workers under occupational exposure conditions. The boron concentrations in biological fluids and calculated DBE levels are compiled in Table 1. The exposure groups were created according to their blood boron concentrations as control (n=49; < 48.5 ng B/g blood), low exposure (n=72; >48.5 – 100 ng B/g blood), medium exposure (n=44; >100 – 150 ng B/g blood) and high exposure (n=39; >150 ng B/g blood) groups (1,2).

Table 1. Boron concentrations in biological fluids and calculated DBE levels of the workers.

Parameters	Control (C) < 48.5*	Low exposure (L) > 48.5 – 100*	Medium exposure (M) > 100 – 150*	High exposure (H) > 150*	p-value
Age	41.69 ± 6.52 (26 – 52)	42.32 ± 5.66 (23 – 50)	42.19 ± 4.65 (32 – 50)	42.67 ± 5.33 (28 – 53)	p>0.05
Years of employment	15.30 ± 8.63 (0.17 – 26)	16.85 ± 7.06 (0.17 – 25)	17.21 ± 6.77 (0.17 – 25)	13.96 ± 8.04 (0.17 – 23)	p>0.05
Urine boron, mg/g creat.	2.59 ± 1.32 (0.78 – 5.62)	5.01 ± 2.07 (2.38 – 13.54)	7.03 ± 2.37 (2.57 – 13.43)	9.83 ± 5.13 (3.34 – 32.68)	p<0.05 (all pairwise comparisons)
Blood boron, ng/g	< 48.5	72.94 ± 15.43 (48.46 – 99.91)	121.68 ± 15.62 (100.51 – 146.07)	223.89 ± 69.49 (152.82 – 454.02)	no test performed**
Semen boron, ng/g	807.92 ± 1625.58 (<48.5 – 8597)	1422.07 ± 1939.03 (<48.5 – 8615)	1482.19 ± 1410.71 (<48.5 – 4897)	1875.68 ± 2255.07 (<48.5 – 9522)	p<0.05 (C-L; C-M; C-H)
DBE, mg B/day	4.68 ± 1.63 (0.2 – 7.54)	7.39 ± 3.97 (2.56 – 24.72)	11.02 ± 4.61 (2.56 – 20.88)	14.45 ± 6.57 (3.32 – 35.62)	p<0.05 (all pairwise comparisons)

Mean ± SD, range in brackets. DBE: Daily Boron Exposure, * ng B/g blood. ** The exposure groups created according to the blood boron concentrations.

The mean boron concentrations in blood, urine and semen were significantly higher in exposure groups when compared with the control group. These results reflect a significant boron exposure in the working environment of the workers. All reproductive toxicity parameters shown in Table 2 were evaluated between the above mentioned exposure groups. However, boron mediated statistically significant effects have not been determined.

Table 2. Analyzed parameters in male workers (1,2).

Parameters	p	Parameters	p	Parameters	p
Sperm conc., M/ml, RV: ≥20	>0.05	Motile sperm, (a+b+c), M/ejac.	>0.05	Non prog. mot. %, (grade c)	>0.05
Motile sperm conc., M/ml	>0.05	PMS (grades a+b), M/ejac, RV:≥20	>0.05	Immotility %, (grade d)	>0.05
PMSC (grade a), M/ml	>0.05	Functional sperm, M/ejac.	>0.05	Sperm motility index, RV:≥80	>0.05
PMSC (grade b), M/ml	>0.05	Motility %, (grades a+b+c)	>0.05	Velocity (APV), mic/sec, RV:≥5	>0.05
Functional sperm conc., M/ml	>0.05	Rapid prog. mot. %, (grade a), RV:≥25	>0.05	Morphology (N.F.%), WHO criteria, RV: ≥30	>0.05
All sperm, M/ejac., RV:≥40	>0.05	Slow prog. mot. %, (grade b)	>0.05	DNA damage in sperm cells, Comet assay	>0.05

Conc.: concentration, PMSC: progressive motile sperm concentration, PMS: progressive motile sperm, M/ejac: million/ejaculate, Prog.: progressive, Mot.: motility, N.F.: normal forms, APV: average path velocity, mic.: micron, sec.: second, RV: reference value.

Boron Project II – Bigadiç and Bandırma 2014-2017: This study covered both female and male (couples) volunteers. Therefore the results were evaluated separately for both gender. Investigation of the sperm Y:X chromosome ratio and sex ratio at birth were also within the scope of this project. However the semen samples used in this investigation covers all semen samples sampled from 2008 to 2017. Therefore this study is presented separately at the end of this section.

Studies on females: The study covers voluntarily participated 199 females (with 326 children; 162 girls and 164 boys) living in the South Marmara region of Turkey. The specific sampling areas of this study were Bandirma and Bigadic (Iskele). The primary aim of this study was to investigate the boron mediated developmental effects in female volunteers. The DBE of the females were very high due to the high boron concentrations in daily consumed food and drinking water as shown in Table 3.

Table 3 Boron concentrations in biological fluids and the DBE levels of the females (3).

Boron exposure groups (ng B/g blood)	Blood (ng B/g blood)		DBE (mg B/day)	
	Mean ± SD (min-max)	5th – 95th percentile	Mean ± SD (min-max)	5th – 95th percentile
Low (L), <100, n=143	39.74 ± 27.60 (3.28 – 99.28)	3.62 – 93.40	9.73 ± 5.29* (2.26 – 38.27)	2.30 – 17.37
Medium (M), 100 – 150, n=29	124.19 ± 13.10 (100.35 – 146.74)	105.35 – 143.43	21.62 ± 7.87* (8,08 – 39,71)	10.14 – 34.80
High (H), >150, n=27	274.58 ± 213.00 (151.81 – 975.66)	152.92 – 762.89	24.67 ± 11.39* (10.47 – 57.86)	11.29 – 49.14

* The means are significantly different, $p < 0.05$, (L-M, L-H). Kruskal-Wallis test for global comparison. Wilcoxon-Mann-Whitney test with Bonferroni-Holm correction as post-hoc test. DBE: daily boron exposure, SD: standard deviation

This high level of environmental boron exposure provided a wide range of boron exposure to evaluate the dose dependent developmental responses and pregnancy outcomes in females. The volunteers were classified into low, medium and high exposure groups according to their blood boron concentrations in order to evaluate the boron mediated developmental effects more precisely. The mean boron concentrations in blood samples and mean DBE levels of females are presented in Table 3 while the boron mediated developmental effects are compiled in Table 4. The developmental effects shown in Table 4 were evaluated between exposure groups. However, boron mediated statistically significant difference have not been determined.

Table 4. Developmental effects (3).

Parameters	(T) Total population (n=199)	(L) Low exposure (n=143)	(M) Medium exposure (n=29)	(H) High exposure (n=27)	p-value*
	Sum	Sum	Sum	Sum	
Number of children	326	215	57	54	> 0.05
Number of girls	162	105	33	24	> 0.05
Number of boys	164	110	24	30	> 0.05
Sex ratio, male/female,	1.01	1.05	0.72	1.25	> 0.05
Low body weight (LBW), <2500 g	34	21	6	7	> 0.05
Very low body weight (VLBW), <1500 g	4	2	1	1	> 0.05
Number of childless women	15	14	1	0	> 0.05
Number of pregnant women	6	6	0	0	> 0.05
Preterm birth	17	12	1	4	> 0.05
Congenital anomalies	8	6	1	1	> 0.05
Induced abortion	23	18	4	1	> 0.05
Spontaneous abortion (miscarriage)	33	21	6	6	> 0.05
Stillbirth	2	0	1	1	> 0.05
Early neonatal death	0	0	0	0	> 0.05
Neonatal death	0	0	0	0	> 0.05
Infant death	4	2	2	0	> 0.05

*Statistical comparisons were performed between the low, medium and high exposure groups; χ^2 tests were used to determine the statistical significance between the groups.

Studies on males: This study was performed in 212 workers employed in Bandırma Boric Acid Production Plant (n=102) and Bigadiç Boron Works (n=110) with the aim of investigating the boron mediated reprotoxic effects in boron exposed male workers under occupational exposure conditions. The voluntary male workers were attained in low (n=12; < 100 ng B/g blood), medium (n=17; 100 – 150 ng B/g blood), high (n=85; 150 – 400 ng B/g blood) and extreme (n=98; >400 ng B/g blood) exposure groups according to their blood boron concentrations. The mean boron concentrations in blood, urine and semen were significantly elevated from low towards extreme exposure group as shown in Table 5. The elevation of mean internal exposure levels are in compliance with the external boron exposure (daily boron exposure) levels as presented in Table 5. These results indicate to an extraordinary boron exposure in the workplace. Sperm quality parameters (concentration, motility and morphology) and sex hormone levels were compared between the exposure groups mentioned above in order to evaluate the boron mediated effects. In spite of these extreme exposure conditions boron mediated adverse effects on sperm quality parameters (concentration, motility and morphology) and sex hormone levels have not been observed as shown in Table 6.

Table 5. Boron concentrations in biological fluids and DBE levels of male workers (4).

Parameters	Exposure groups				p value
	Low Exposure (L) <100 ng B/g blood (n=12)	Medium Exposure (M) 100-150 ng B/g blood (n=17)	High Exposure (H) 150-400 ng B/g blood (n=85)	Extreme Exposure (E) >400 ng B/g blood (n=98)	
Age	33.75 ± 7.85 (24 – 46)	35.71 ± 6.75 (27 – 48)	34.24 ± 6.20 (22 – 49)	36.69 ± 6.52 (23 – 50)	**>0.05**
Duration of Employment, year	4.79 ± 2.37 (2.5 – 11,0)	9.06 ± 7.31 (1 – 22)	6.33 ± 2.98 (1 – 15)	6.28 ± 4.76 (1 – 27)	**> 0.05**
Blood boron, ng B/g blood	74.03 ± 28.16 (23.80 - 99.37)	126.6 ± 14.41 (102 - 149.8)	269.2 ± 73.81 (151 - 391.9)	570.6 ± 160.1 (402.5 - 1100)	**<0.05***
Urine boron, mg B/g creat.	7.54 ± 17.68 (0.79 - 63.46)	7.01 ± 6.13 (1.79 - 27.12)	5.63 ± 3.09 (1.13 - 19.09)	14.20 ± 7.91 (1.06 - 43.09)	**<0.05****
Semen boron, ng B/g semen	475.9 ± 639.4 (110.6 - 2455)	1019 ± 1082 (346.7 - 3863)	1158 ± 1449 (179.4 - 10543)	1772 ± 1791 (188.7 - 18072)	**<0.05****
DBE, mg B/day	15.07 ± 10.50 (3.61 - 35.61)	19.85 ± 15.06 (4.10 - 47.18)	26.84 ± 15.03 (3.84 - 55.10)	47.17 ± 17.47 (7.95 - 106.8)	**<0.05*****

Mean ± SD (range), DBE: daily boron exposure, Kruskal-Wallis for global hypothesis, Wilcoxon-Mann-Whitney as post hoc test with Bonferoni-Holm correction. * all pairwise, ** L-M, L-H, L-E, M-E, H-E, *** L-H, L-E, M-E, H-E.

Table 6. Analyzed parameters in male workers (4).

Parameters	p	Parameters	p	Parameters	p
Sperm concentration, M/mL. RV: ≥ 15	>0.05	Total functional sperm, M/ejac.	>0.05	Velocity, mic./sec.	>0.05
Motile sperm conc., M/mL	>0.05	Total morphologically normal sperm, M/ejac.	>0.05	Sperm motility index	>0.05
Progressively motile sperm conc., M/mL	>0.05	Morph. normal forms, RV: ≥ 4%	>0.05	FSH, mIU/mL	>0.05
Functional sperm conc., M/mL	>0.05	Total motility (PR+NP), RV: ≥ 40%	>0.05	LH, mIU/mL	>0.05
Total sperm number, M/ejac., RV: ≥ 39	>0.05	Progressive motility (PR), RV: ≥ 32%	>0.05	Total testosterone, ng/dL	>0.05
Total motile sperm, M/ejac.	>0.05	Non-progressive motility (NP), %	>0.05		
Total progressive motile sperm, M/ejac.,	>0.05	Immotility, %	>0.05		

M: million, RV: reference value, ejac.: ejaculate, mic./sec.: micron/second, Kruskal-Wallis for global hypothesis, Wilcoxon-Mann-Whitney as post hoc test with Bonferoni-Holm correction.

Studies on sperm Y:X chromosome ratio and sex ratio at birth: The semen samples used in this study were the samples sampled within both "Boron Project I (2008-2010)" and "Boron Project II (2014-2017)". However all sampled semen samples couldn't be used due to the low sample volume. Accordingly, it was possible to use semen samples of 304 workers in this investigation. The demographic information and boron concentrations in biological fluids of these workers were available in previously published studies (1,3,4). The workers (n=304) were classified into "control", "low", "medium", "high" and "extreme" exposure groups by taken into account their blood boron concentrations. Sperm Y:X chromosome ratio and sex ratio at birth were compared between these

control and exposed groups of workers in order to detect boron mediated effects. However, boron mediated statistically significant effects have not been observed as shown in Table 7 (5).

Table 7. Boron concentrations in biological fluids, Y:X sperm ratio and other related parameters of male workers (5).

Parameters	(C) Control, n=38 <50 ng B/g blood	(L) Low Exposure, n=60 50 – <100 ng B/g blood	(M) Medium Exposure, n=50 100 – <150 ng B/g blood	(H) High Exposure, n=87 150 – <400 ng B/g blood	(E) Extreme Exposure, n=69 >400 ng B/g blood	*p* value
Age	42.89 ± 5.32 (26 – 48)	41.50 ± 6.05 (23 – 49)	40.22 ± 6.09 (27 – 48)	37.26 ± 7.46 (22 – 53)	36.61 ± 6.68 (23 – 50)	$< 0.05^{I}$
Duration of employment, year	18.20 ± 6.49 (2 – 26)	15.79 ± 7.47 (0.17 – 23)	15.74 ± 7.51 (1 – 25)	9.15 ± 6.42 (0,5 – 23)	6.65 ± 4.84 (1 – 26)	$<0.05^{II}$
Blood B, ng B/g blood	30.00 ± 10.12 (16.23 – 49.23)	76.00 ± 15.22 (50.17 – 99.91)	122.88 ± 15.34 (101.28 – 149.84)	247.37 ± 71.32 (150.99 – 391.92)	553.83 ± 149.52 (401.62 – 1099.93)	$< 0.05^{III}$
Semen B, ng B/g semen	1077.11 ± 1845.34 (52 – 8597)	1598.46 ± 2027.85 (111 – 8615)	1526.93 ± 1265.36 (189 – 4897)	1259.65 ± 1446.11 (100 – 10542)	1643.23 ± 965.44 (188 – 8086)	$< 0.05^{IV}$
Urine B, mg B/g creat.	6.8 ± 1.32 (0.78 – 5.56)	4.97 ± 2.28 (1.09 – 13.54)	6.35 ± 2.48 (1.79 – 12.67)	7.33 ± 4.72 (1.13 – 32.68)	14.38 ± 7.76 (1.06 – 29.79)	$<0.05^{V}$
DBE, mg B/day	4.57 ± 1.69 (0.20 – 7.54)	8.32 ± 5.71 (2.56 – 35.61)	14.81 ± 9.99 (2.56 – 47.18)	23.50 ± 13.94 (3.32 – 55.10)	44.91 ± 18.32 (7.95 – 106.79)	$<0.05^{III}$
Sperm conc., M/mL	73.04 ± 41.47 (2.00 – 166.30)	69.22 ± 47.93 (5.20 – 224.20)	69.02 ± 56.52 (5.90 – 277.20)	82.97 ± 60.10 (2.00 – 292.30)	88.05 ± 59.73 (14.70 – 259.00)	>0.05
Y:X sperm ratio	0.98 ± 0.03 (0.85 – 1.02)	0.99 ± 0.02 (0.89 – 1.04)	0.99 ± 0.02 (0.94 – 1.09)	0.99 ± 0.02 (0.86 – 1.03)	0.99 ± 0.02 (0.95 – 1.06)	>0.05
Y-bearing sperm, %	49.57 ± 0.88 (46.04 – 50.48)	49.74 ± 0.62 (47.17 – 50.93)	49.65 ± 0.61 (48.37 – 52.26)	49.71 ± 0.6 (46.23 – 50.71)	49.74 ± 0.56 (48.72 – 51.48)	>0.05
Children; mean ± SD Total	1.91 ± 0.45 67	1.88 ± 0.56 111	1.79 ± 0.62 85	1.82 ± 0.70 151	1.70 ± 0.61 112	>0.05
Boys; mean ± SD Total and %	0.95 ± 0.80 36 ; 53.73	0.85 ± 0.68 51 ; 45.95	0.90 ± 0.71 45 ; 52.94	0.97 ± 0.84 84 ; 55.63	0.87 ± 0.66 60 ; 53.57	>0.05
Girls; mean ± SD Total and %	0.82 ± 0.80 31 ; 46.27	1.00 ± 0.76 60 ; 54.05	0.80 ± 0.73 40 ; 47.06	0.77 ± 0.90 67 ; 44.37	0.75 ± 0.65 52 ; 46.43	>0.05
Sex ratio at birth, boys/girls	1.16	0.85	1.13	1.25	1.15	>0.05

Mean ± SD (min – max), DBE: Daily Boron Exposure, M: Million. Kruskal-Wallis test for global comparison. Wilcoxon-Mann-Whitney test with Bonferroni-Holm correction as post-hoc test. [I] C-H, C-E, L-H, L-E, M-E. [II] C-H, C-E, L-H, L-E, M-H, M-E, H-E. [III] All pairwise. [IV] C-M, C-H, C-E, L-E, H-E. [V] C-L, C-M, C-H, C-E, L-M, L-H, L-E, M-E, H-E

CONCLUSIONS

The results of our epidemiological studies performed between 2008 and 2017 with 615 voluntary participants (males=416, females=199). The blood boron concentrations of the participants classified in the high and extreme exposure groups were higher than 150 and 400 ng B/g blood respectively. The calculated DBE levels of the participants support the high level of boron exposure in the sampling areas. The mean DBE of the extreme exposure group in the "Boron Project II" was 47.17 ± 17.47 (7.95 - 106.8) mg B/g blood. This mean DBE level is the highest mean daily exposure level ever reported in epidemiological studies over the world [Blood boron concentrations is generally much lower than 100 ng B/g blood and the daily dietary boron intake is generally lower than 3 mg B/day for humans in daily life. The tolerable upper intake level (UL) of boron is 20 mg/day for adults (6,7)].

In spite of these extreme DBE levels, boron mediated adverse effects on the sperm quality parameters, sex hormone levels, sperm Y:X chromosome ratio and sex ratio at birth have not been determined in

male workers under extreme occupational exposure conditions. Likewise, boron mediated adverse effects on birth weight and other pregnancy outcomes have not been observed in female volunteers.

In animal experiments, however, high level of boron treatment have produced reprotoxic and developmental adverse effects in male and female rats respectively. Experimentally, a NOAEL (no observed adverse effect level) of 17.5 mg B/kg-bw/day has been identified for the reproductive effects of boron in a multigenerational study of male rats, and a NOAEL for the developmental effects in female rats was identified at 9.6 mg B/kg-bw/day. The blood boron concentration corresponding to the NOAELs for reprotoxic and developmental effects in male and female rats were 2020 and 1270 ng B/g blood respectively (8). The highest blood boron concentrations in our study were 1099.93 ng B/g blood for males and 975.66 ng B/g blood for females. In spite of the extreme environmental and/or occupational exposure conditions the blood boron concentrations of men and women are still ~1.8 (2020/1099.93) and ~1.3 (1270/975.66) times lower than the blood boron concentrations corresponding to the NOAELs for reprotoxic and developmental effects in male and female rats.

Consequently, under conditions of normal handling and use of boron compounds, it is very unlikely that men and women could exceed blood boron concentrations corresponding to the NOAELs for reprotoxic and developmental effects in male and female rats respectively. The results of our studies clearly indicate that reprotoxic and developmental effects are not relevant to humans under any feasible and realistic conditions of exposure to inorganic boron compounds (9-15).

ACKNOWLEDGEMENTS

"Boron Project-I" was funded by both BOREN and ETI MINE (2008-2010). "Boron Project-II" was funded by ETI MINE (2014-2017).

REFERENCES

1. Duydu Y, Basaran N, Ustundag A, Aydin S, Undeger U, Ataman OY, Aydos K, Düker Y, Ickstadt K, Waltrup BS, Golka K, Bolt HM, Reproductive toxicity parameters and biological monitoring in occupationally and environmentally boron-exposed persons in Bandirma, Turkey. Arch Toxicol 85(6): 589-600, 2011.
2. Duydu Y, Basaran N, Ustundag A, Aydin S, Undeger U, Ataman OY, Aydos K, Düker Y, Ickstadt K, Waltrup BS, Golka K, Bolt HM, Assessment of DNA integrity (COMET assay) in sperm cells of boron exposed workers. Arch Toxicol 86(1): 27-35, 2012.
3. Duydu Y, Basaran N, Aydin S, Ustundag A, Yalcin CO, Goktas HG, Bacanli M, Aydos K, Atabekoglu CS, Golka K, Ickstadt K, Schwerdtle T, Werner M, Meyer S, Bolt HM, Birth weight of newborns and pregnancy outcomes of environmentally boron- exposed females in Turkey. Arch Toxicol, 92(8): 2475-2485, 2018.
4. Duydu Y, Basaran N, Aydın S, Ustundag A, Yalcin CO, Goktas HG, Bacanli M, Aydos K, Atabekoglu CS, Golka K, Ickstadt K, Schwerdtle T, Werner M, Meyer S, Bolt HM, Evaluation of FSH, LH, testosterone levels and semen parameters in male workers under extreme boron exposure conditions. Arch Toxicol, 92(10): 3051-3059, 2018.
5. Duydu Y, Başaran N, Yalçın CÖ, Üstündağ A, Aydın S, Anlar HG., Bacanlı M, Aydos K, Atabekoğlu CS, Golka K, Ickstadt K, Schwerdtle T, Werner M, Bolt HM, Boron-exposed male workers in Turkey: no change in sperm Y:X chromosome ratio and in offspring's sex ratio, Arch Toxicol, "DOI: 10.1007/s00204-019-02391-z", 2019.

6. Yazbeck C, Kloppmann W, Cottier R, Sahuquillo J, Debotte G, Huel G, Health impact evaluation of boron in drinking water: a geographical risk assessment in Northern France. Environ Geochem Health 27:419–427, 2005.
7. DRI (Dietary Reference Intakes) for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium and Zinc. National Academy Press, Washington, D.C., http://www.nap.edu/catalog/10026.html, p.510, 2000.
8. Price CJ, Strong PL, Murray FJ, Goldberg MM, Blood boron concentrations in pregnant rats fed boric acid throughout gestation, Rep Toxicol 11(6):833–842, 1997.
9. Başaran N, Duydu Y, Bolt HM, Reproductive toxicity in boron exposed workers in Bandırma, Turkey, J Trace Elem Med Biol, 26, 165-167, 2012.
10. Bolt HM, Başaran N, Duydu Y, Human environmental and occupational exposures to boric acid: reconciliation with experimental reproductive toxicity data, J Toxicol Environ Health A, 75(8-10), 508-514, 2012.
11. Bolt HM, Duydu Y, Başaran N, Golka K, Boron and its compounds: current biological research activities, Arch Toxicol, [DOI: 10.1007/s00204-017-2010-1] 91, 2719-2722, 2017.
12. Duydu Y, Üstündağ A, Recent epidemiological studies on boron exposure – contradiction between hazard and risk-based assessments, MOJ Toxicol, 3(3), 00053 [DOI: 10.15406/mojt.2017.03.00053] 2017.
13. Duydu Y, Başaran N, Bolt HM, Exposure assessment of boron in Bandırma boric acid production plant, J Trace Elem Med Biol, 26, 161-164, 2012.
14. Duydu Y, Başaran N, Üstündağ A, Aydın S, Ündeğer Ü, Ataman OY, Aydos K, Düker Y, Ickstadt K, Waitrup BS, Golka K, Bolt HM, Is boric acid toxic to reproduction in humans? Assessment of the animal reproductive toxicity data and epidemiological study results, Current Drug Delivery (CDD), 13, 324-329, 2016.
15. Duydu Y., Basaran N., Hermann M. Bolt, Risk assessment of borates in occupational settings, Elsevier, Boron Separation Processes, ISBN: 978-0-444-63454-2, 65-107, 2015.

Bor ve bor türevlerinin sağlık, ekoloji ve biyomühendislik alanlarında kullanımı

Serkan SUGEÇTİ[1], Ender BÜYÜKGÜZEL[2], Kemal BÜYÜKGÜZEL[3]

[1] Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Çaycuma Gıda ve Tarım Meslek Yüksekokulu, Zonguldak, serkan.sugecti@hotmail.com
[2] Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Zonguldak, endericen@hotmail.com
[3] Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Zonguldak, buyukguzelk@hotmail.com

ÖZET

Bor elementi birçok alanda kullanılan önemli bir madendir. Bu alanların başında cam sektörü gelmektedir. Bor katkılı cam ürünlerinin yüzey sertliğinin ve dayanıklılığının daha fazla olduğu bilinmektedir. Ayrıca borosilikat cam ve izolasyon tipi camlar bor oksit türevlerinden üretilmektedir. Bunun yanı sıra bor; özel fırın kaplarında, laboratuvar malzemelerinin yapımında, cam yününde ve LCD ekranlar gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır.

Bor ve bor türevlerinin kullanıldığı bir diğer alan ise seramik sanayisidir. Bor oksit miktarı seramikte ortalama %10-24 arası değişmektedir. Seramikte bor kullanımı sır ve fritlerde kullanılmaktadır. Sırlarda kullanılan bor oksitin esas görevi; sırrın genleşme katsayısını düzenleyerek, cam ve malzeme arasında termal yönden optimal koşulu sağlamaktır. Ayrıca bor, seramik sanayiinde çizilmeleri önleyen önemli bir madendir.

Ekolojik yönden değerlendirildiğinde borun bitki gelişiminde önemli rol oynandığı bilinmektedir. Bor, organizmada hücreler arası şeker geçişini, hücre bölünmesini ve bitkinin fotosentez metabolizmasını düzenler. Borun bitkilerin fizyolojisinde bir diğer görevi hücre duvarının yapımını sağlamasıdır. Tarım alanında kullanılan bor; bitkilerin vejetatif ve generatif büyüme faktörleri üzerinde önemli rol oynar. Özellikle, tohumlarda oluşan bor eksikliği bitki gelişim fizyolojisini olumsuz etkilemektedir.

Bor; sanayi ve tarım alanlarında kullanımından dolayı ülke ekonomisine büyük katkı sağlama potansiyeline sahip bir madendir. Bu çalışmada, bor madenin kullanım alanları irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bor oksit, ekoloji, tarımsal biyoteknoloji

ABSTRACT

Boron element is an important mineral used in many areas. The glass sector is at the top of these areas. Boron doped glass products are known to have greater surface hardness and durability. In addition, borosilicate glass and insulation type glasses are produced from boron oxide derivatives. Besides boron; It is used in many industrial areas such as special oven containers, laboratory materials, glass wool and LCD screens.

Another area where boron and boron derivatives are used is the ceramic industry. The amount of boron oxide varies from 10 to 24% on ceramic. Boron use in ceramics is used in glaze and frit. The main function of boron oxide used in glazes; to provide an optimal thermal condition between the glass and the material by regulating the expansion coefficient of the secret. In addition, boron is an important mineral which prevents scratches in the ceramic industry.

It is known that boron plays an important role in plant development. Boron regulates intracellular sugar migration, cell division and photosynthesis metabolism of the plant in the organism. Another task of boron in the physiology of plants is the construction of the cell wall. Boron used in agriculture; It plays an important role on vegetative and generative growth factors of plants. In particular, boron deficiency in seeds adversely affects plant growth physiology.

Boron; It has the potential to make a great contribution to the national economy due to its use in industrial and agricultural fields. In this study, the usage areas of boron are examined.

Key words: Boron oxide, ecology, agricultural biotechnology

GİRİŞ

Bor elementi, periyodik cetvelde B ile gösterilen, atom ağırlığı 10,81 ve atom numarası 5 olan ve periyodik tabloda 3A grubunda tek ametal olan önemli bir elementtir. Bu element doğada B_2O_3 formunda bulunur. Bor elementinin en önemli özelliklerinden bir tanesi oksijen ile hızlı bağ yapabilme özelliğidir. Bu nedenle doğada çok fazla bor-oksijen bileşikleri bulunmaktadır. Doğada keşfedilen 230'a yakın bor bileşiği bulunmaktadır. Bu bileşiklerden özellikle; kalsiyum ve sodyum boratlar birçok alanda kullanılmaktadır (Göncü, 1982).

1.Bitki gelişimi üzerine bor mineralinin etkileri

Bitkiler gelişimlerini sağlayabilmek için bazı elementlere ihtiyaç duyarlar. Demir, magnezyum, çinko gibi elementlerin yanı sıra bitki gelişimi için bor minerali de oldukça önemlidir. İyi tarım uygulamaları ve tarımsal ürünlerin yetiştirilebilmesi için toprakta bu minerallerin optimal düzeyde bulunması gerekir. Tarım arazilerinin azalması nedeniyle son yıllarda ülkemizde tarımsal ürünlerin azalan tarımsal topraklara daha yoğun olarak dikildiği görülmektedir. Bu durumda bitki başına düşen mineraller azalmış ve gübre kullanımı yaygınlaşmıştır. Yapılan birçok çalışmada besin minerallerinden herhangi birinin eksikliğinin bitki gelişimini olumsuz etkilediği bildirilmiştir. (Hamurcu vd 2005; Demirtaş 2005). Besin minerallerinin eksikliğinin yanı sıra bitkiye alınan bu elementlerin etkileşimi de önemlidir. Çoğu tarımsal alanda kullanılacak gübrenin belirlenmesinde bu etkileşim oldukça önemledir. Daha kaliteli ve sürdürülebilir bir tarım için besin elementlerinin eksikliğinin belirlenmesi ve besin elementleri arasında etkileşimin iyi analiz edilmesi gereklidir. Bitki gelişiminde; bor mineralinin eksikliği; kırmızı pancarda, şalgamda ve karnabahar gibi birçok tüketimi oldukça fazla olan bitkilerde hastalık oluşturmaktadır. Bor eksikliğinden kaynaklanan bitki hastalıkları üzerinde ilk çalışmalar 1920'li yıllarda yapılmış ve halen günümüzde destekleyici beslenme ilkeleri benimsenmektedir (Warrington, 1923; Demirtaş, 2005).

Bitki beslenmesinde kullanılan bir elementin, diğer elementler ile etkileşime girmesine interaksiyon adı verilir. İnteraksiyon; bitki beslenmesinde olumlu etki yapabilirken olumsuz etki de yapabilmektedir (Tandon, 1995). Asidik topraklarda yetişen baklagiller gelişimin fizyolojisi bakımından olumsuz etkilenmektedir. Bu nedenle toprağa kireç eklenerek bitki gelişimi düzenlenebilir. Bu interaksiyonlar bir elementin fazla alınması sonucu, bitkide toksik etkiye neden olabilirler. Bu durumda bitkinin aldığı diğer besin elementleri fonksiyon kaybı yaşayabilirler. Bu duruma örnek olarak, bor elementinin bitki tarafından fazla alınması, demir elementinin fonksiyon kaybına uğramasına neden olabilir.

Bor genel olarak bitki beslenme fizyolojisi için oldukça az bir miktarda kullanılan bir elementtir. Bu nedenle yüksek oranda bor elementi bitkilerde toksik etki yaratabilir. Yapılan çalışmalarda bor elentinin eksikliği ya da fazlalığının bitki gelişimi üzerinde olumsuz etki yaptığı belirlenmiştir (Rerkasem ve ark., 1991). Ayrıca bor elementinin diğer elemetler ile yaptığı etkileşimler bitki fizyolojisini doğrudan etkileyebilmektedir (Tablo 1)

Tablo 1. Bor elementinin diğer elementler ile etkileşimi üzerine yapılan bazı çalışmalar

Etkileşim	Bitkiler	İlişki	Kaynak
Bor-Azot Etkileşimi	Buğday	Antagonistik	Sakal, 1987
Bor-Fosfor Etkileşimi	Nohut	Sinerjik	Singh ve Singh 1990
Bor-Potasyum Etkileşimi	Nohut, buğday	Sinerjik	Yadav ve Manchanda,1979
Bor-Kalsiyum Etkileşimi	Tütün	Antagonistik	Chauhan ve Power, 1978
Bor-Magnezyum Etkileşim	Börülce	Antagonistik	Singh, 1988
Bor-Demir Etkileşimi	Buğday	İlişki yok	Hamurcu ve ark. 2005
Bor-Mangan Etkileşimi	Börülce	Antagonistik	Singh, 1988
Bor-Bakır Etkileşimi	Pamuk	Sinerjik	Santra 1989

1.Bor elementinin biyoteknoloji ve biyomühendislik alanlarında kullanılması

Bor elementinin birçok alanda kullanımı mevcuttur. Bu madenin yalnızca %10 kısmı doğrudan mineral olarak kullanırken, geriye kalan kısmı işlenerek kullanılmaktadır. Bor minerali; roket yakıtı, diş macunu gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Cam sanayinde bor minerali; yüzey sertliği, dayanıklılığın iyi olması nedeniyle tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra temizlik malzemelerinin kullanımında bor minerali tercih edilmektedir. Jermisit (sabun ve deterjanlarda bakteri öldürme özelliği) nedeniyle temizlik alanında son yıllarda bor minerali tercih edilmektedir. Toz deterjanlara; %10-20 arasında bir oranda sodyum perborat eklenmektedir. Bu kimyasal iyi bir ağartıcı özellik göstermektedir. Fakat bilinçsiz ve aşırı deterjan kullanımı çevrede olumsuz etki yaratmaktadır. Sularda biriken bor balık ve su ekosistemlerinde toksik etki yaratabilir.

Bor elementinin bir diğer kullanım alanı ise, yanmayı önleyen maddelerin yapımıdır. Borik asit ve boratlar yanma sıcaklığına gelmeden selülozdaki suyu uzaklaştırarak yanmanın ilerlemesini engelleyebilirler. Bu nedenle yalıtım materyali olarak bor türevleri kullanılabilir.

Ayrıca; boraks dekahidratın sodyum sülfat ve su ile kimyasal karışımları, güneş enerjisi depolamada ve tavanlarda güneş enerjisi depoladığı için yalıtım malzemesi olarak kullanılabilir.

SONUÇ

Türkiye bor rezervi bakımından ABD'den sonra en fazla rezerve sahip olan ülkedir. Bu neden ile borun faklı alanlarda alternatif biyoteknolojik ürünlerin yapımında kullanılması ülke ekonomisi için oldukça önemlidir. Tarımsal alanlarda bor kullanımı bitki gelişimini doğrudan etkilediği için, toprak analizlerinin yapılması tarımsal alanların verimli kullanılmasında önemlidir. Ayrıca son yıllarda bor minerali tarımsal alanlarda zararlı böceklere karşı tarım ilacı olarak kullanılmaktadır. Bor elementinin farklı alanlarda işletilerek kullanılması düşük maliyetli, katma değeri yüksek malzemelerin üretilmesini tetikleyeceği için oldukça önemlidir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Chauhan R.P.S. and Power S.L., Tolerance of wheat and pea to boron in irrigation water. Plant and Soil, 50 145-190, 1978.

Demirtaş A., Bitkide Bor ve Etkileri, Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Derg., 36 (2) 217-225, 2005.

Göncü N., Dünya ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler, 10. Bor Mineralleri, M.T.A. Enst. Yayınları, 187, Ankara, 1982.

Hamurcu M., Harmankaya M., Soylu S., Gökmen F. ve Gezgin S., Makarnalık Buğdayın {Triticum durum L.) Bazı Besin Elementleri Kapsamına Farklı Dozlarda Bor ve Demir Uygulamalarının Etkisi. S.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 20 1-8, 2005.

Rerkasem B.S., Lordkaew S., and Jampod S., Assessment of grain set failure and diagnosis for boron deficiency in wheat. In: D.A. Saunders (Ed.), Wheat for non- traditional warm areas. Mexico D.F. : CIMMYT, pp. 500-504, 1991.

Sakal, R., Boron and sulphur-nutrition of groundnut in calcareous soil. Annual Progress Report of the All India Co-ordinated Scheme of Micro and Secondary Nutrients and Pollutant Elements in Soils and Plants (ICAR). Rajendra Agril. Univ., Pusa, Bihar. pp. 37-40, 1987

Santra, G.H., Relationship of boron with iron, manganese, copper and zinc with respect to their availability in rice soil. Environ. Eco., 7 874-877. 1989.

Singh B.P., Singh B., Response of French bean to phosphorus and boron in acid Alfisols in Meghalaya. J. Indian Soc. Soil Sci, 38 769-771, 1990.

Singh D.P., Effect of gypsum on boron tolerance in cowpea. New Botanist, 15 145-148, 1988.

Tandon H.L.S., Micro nutrients in Soils, Crops and Fertilisers-a source book-cum directory. FDCO, New Delhi, pp.138, 1995

Warrington K., The effeet of borie acid and borax on the broad bean and eertain other plants. Annals of otany, 37 457-466, 1923.

Yadav O.P., and Manchanda H.R., Boron tolerance studies in gram and wheat grown on a sierozem sandy soil. J. Indian Soc. Soil Sci., 27 174- 180, 1979.

Diazinona Maruz Bırakılan *Drosophila melanogaster'*lerde Üreme Performansı ve DNA Hasarına Karşı Borik Asitin Koruyucu Etkisinin Belirlenmesi

Fahriye Zemheri-Navruz[1], Damla Arslan-Acaröz[2], Sinan İnce[3]

[1]Bartın Üniversitesi Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 74100 Bartın, Türkiye
(fahriyezmhr@hotmail.com)

[2]Afyon Kocatepe Üniversitesi Bayat Meslek Yüksek Okulu, 03780, Afyonkarahisar, Türkiye
(darslan@aku.edu.tr)

[3]Afyon Kocatepe Üniversitesi Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Anabilim Dalı, 03200, Afyonkarahisar, Türkiye
(incesinan@gmail.com)

ÖZET

Organik fosforlu bir pestisid olan diazinon tarımsal alanda zararlı böceklerin kontrolü için yaygın olarak kullanılmaktadır. Diazinonun canlılarda oksidatif strese neden olduğu, reprodüktif sistemi olumsuz etkilediği ve DNA hasarı meydana getirdiği bildirilmektedir. Bor bileşiklerinin (kolemanit, tinkal, uleksit, borik asit, boraks gibi) sanayi alanındaki kullanımının yanı sıra bitkiler için esansiyel bir element olduğu, canlıların metabolik ve fizyolojik olaylarında da etkin bir rol oynadığı bilinmektedir. Bu çalışmada sıklıkla çalışılan *Drosophila melanogaster* modelinde diazinonun üreme performansı ve Comet analizi ile DNA hasarı üzerindeki etkisi ve buna karşın borik asitin olası koruyucu etkisi araştırıldı. Ergen *Drosophila melanogaster'lere* borik asit 0.5, 1 ve 2 mg/L ve diazinonun LD_{50}'sinin 1/5000-1/10000-1/20000-1/50000 oranlarındaki dozları tek başlarına ve/veya birlikte besi yerlerine 15 gün boyunca ilave edildi. Elde edilen sonuçlara göre diazinon uygulanan gruplarda üreme performansının azaldığı ve DNA hasarında artış olduğu, buna karşın borik asitin artan dozuna bağlı olarak bu etkileri azalttığı görüldü. Sonuç olarak *Drosophila melanogaster'*lerde diazinonun üreme performansı ve DNA üzerinde meydana getirdiği olumsuz etkileri borik asitin engellediği ve koruyucu özellik gösterdiği belirlendi.

Anahtar kelimeler: *Drosophila melanogaster*, borik asit, diazinon, DNA hasarı, Comet analizi, üreme performansı

Determination of The Protective Effect of Boric Acid on Reproductive Performance and DNA Damage of *Drosophila melanogaster* Exposed to Diazinon

ABSTRACT

Diazinon, an organic phosphorous pesticide, is widely used for control of pests in the agricultural area. It is reported that diazinon causes oxidative stress in an organism, adversely affects the reproductive system and causes DNA damage. It is known that boron compounds (colemanite, tincal, ulexite, boric acid, borax etc.) are essential for plants as well as their use in the industrial field, and they play an active role in the metabolic and physiological events of the organism. In this study, the effect of diazinon on reproductive performance and DNA damage were investigated by Comet assay in the widely studied *Drosophila melanogaster* model also possible protective effect of boric acid were evaluated. The doses of 0.5, 1 and 2 mg/L of boric acid and LD_{50} of the diazinon in the ratio 1/5000-1/10000-1/20000-1/50000 were added alone and/or together to the broth of adult *Drosophila melanogaster* for 15 days. According to the obtained results, the diazinon treated groups had decreased reproductive performance and increased DNA damage, but boric acid treatment in a dose-dependent manner decreased these alterations. As a result, it was determined that diazinon had

negative effects on reproductive performance and DNA in *Drosophila melanogasters*, however, boric acid treatment showed preventive and protective effects.

Keywords: *Drosophila melanogaster*, boric acid, diazinon, DNA damage, Comet assay, reproductive performance

GİRİŞ

Pestisitler zararlı böcek ve haşereleri engellemek, kontrol altına almak ya da zararlarını azaltmak amacıyla tarımda kullanılan kimyasal maddelerdir. Ancak pestisitlerin bilinçsiz kullanımı bitkileri, suyu ve doğayı olumsuz yönde etkilemekte, organizma üzerinde ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır (Timchalk ve Poet 2008; Mahmood ve ark., 2016; Akbel ve ark., 2018). Organik fosforlu pestisitler lipofilik olmaları nedeniyle insan ve hayvanlarda metabolizmaya deri, solunum, konjuktiva ve/veya oral yolla kolayca girebilirler. Organik fosforlu bir pestisit olan diazinon [(O, O-dietil-O- (2-izopropil-6-metil-4-pirimidinil fosforotioat)] organizmada asetilkolinesterazı inhibe ederek organizmada sürekli sitimülasyonlara neden olur ve bu durum sinir sisteminin paralizi ile sonuçlanır. Pestisitlerin ürünlere ve bitkilere uygulanması sonucu sadece bitkiler ve onu tüketen canlılar için tehlike oluşturmadığı aynı zamanda yer altı ve/veya yüzey sularına karışması ile diğer canlılar için de tehlike oluşturabildiği belirtilmektedir. Diazinon ve diğer pestisitlerin en önemli zararlı etkileri ise alkilleyici özellikleri ile canlılar üzerinde oluşturduğu karsinojenik ve mutajenik etkilerdir (Karataş ve ark., 2011).

Bor, daha çok bitkisel yiyeceklerden eseri miktarda sağlanan bir elementtir. Bor bileşiklerinin (kolemanit, tinkal, uleksit, borik asit, boraks gibi) sanayi alanındaki kullanımının yanı sıra bitkiler için esansiyel bir element olduğu, canlıların metabolik ve fizyolojik olaylarında da etkin bir rol oynadığı bilinmektedir. Son yıllarda borun insanlar için de gerekli olduğu, bazı patolojik durumlarda ve hastalıklarda bor takviyesinin tedavi açısından faydalı olabileceğini ifade eden birçok çalışma yapılmıştır. Bor özellikle kemik ve dişlerin yapısında bulunmaktadır (McCoy ve ark., 1994). Bor vücutta kalsiyum, magnezyum ve fosfor emilimini dengeleyici rolü ile kemik sağlığı açısından önemli bir elementtir. Nitekim günlük bor takviyesinin östrojen etkisini artırarak osteoporoz tedavisinde etkili olduğu belirlenmiştir (Nielsen ve ark., 1987). Yapılan bir çalışmada koroner kalp hastalıklarına iyi geldiği ve yüksek dansiteli lipoprotein kolesterolde azalma sağladığı ifade edilmektedir (Samman ve ark., 1998). Bor bileşiklerinden olan borik asit ve boraksın bazı temel biyokimyasal parametreler üzerine olan etkilerini incelemek amacıyla tiroid hormonları, leptin, insülin, karnitin, esterleşmemiş yağ asitleri gibi parametreler analiz edilmiş, bu parametrelerden yola çıkılarak boraksın hormonal duruma etkisinin daha baskın olduğu belirlenmiştir (Kucukkurt ve ark., 2013). Yine borik asit ve boraksın birlikte kullanıldığı başka çalışmalarda da borun antioksidan aktiviteyi olumlu yönde etkileyerek, lipid peroksidasyon düzeylerini düşürdüğü ve DNA hasarını azalttığı ifade edilmektedir (Turkez ve ark., 2007; Ince ve ark., 2010). Sıçanlarla yapılan diğer bir çalışmada ise organofosfat pestisit olan malatiyon ile indüklenen toksisitede borun oksidatif strese etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla malatiyon toksikasyonuna maruz kalan sıçanların, beyin, karaciğer ve böbrek dokularında, malondialdehid, glutatyon, nitrik oksit seviyeleri, katalaz ve süperoksit dismutaz aktiviteleri, aynı zamanda serum asetilkolinesteraz ve oksidatif hasar belirteci olan 8-hidroksideoksiguanosin seviyeleri analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen histopatolojik ve biyokimyasal veriler, malatiyon toksisitesi ile artan oksidatif strese ve doku hasarına karşı borun tedavi edici etkilere sahip olduğu belirlenmiştir (Karabag-Coban ve ark., 2014). Ayrıca borik asitin akciğer kanseri, prostat kanseri, meme kanseri gibi önemli kanser türlerinde kullanımı ile ilgili *in vitro* ve *in vivo* yapılan çalışmalarda da olumlu sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir (Barranco ve Eckhert, 2004; Carper ve ark., 2007; Gündüz ve ark., 2014; Bai ve ark., 2017).

Drosophila melanogaster çok kısa sürede ve hızlı üreme oranına sahip olup, memelilerin biyolojik, fizyolojik ve nörolojik özelliklerinin birçoğu ile benzerlik gösteren ökaryotik bir canlıdır (Pandey ve Nichols, 2011; Miguel-Aliaga ve ark., 2018). Genotoksisite (Mukhopadhyay ve ark., 2004), oksidatif stres (Soares ve ark., 2017), çeşitli hastalıkların moleküler mekanizmalarının aydınlatılması (Zhang ve ark., 2013; Foriel ve ark., 2015; Kreipke ve ark., 2017), yaşlanma ve ömür uzunluğu çalışmalarında (Pletcher ve ark., 2002; Arıca ve ark., 2017) sıklıkla kullanılan bir model organizmadır. Bu çalışma ile diazinona maruz bırakılan *Drosophila melanogaster*'lerde borik asitin koruyucu etkisinin araştırılması amaçlandı. Bu amaçla diazinon ve borik asit uygulamaları sonucu *Drosophila melanogaster*'lerin üreme performasları ve pupa sayıları belirlendi. Uygulamalar sonucu meydana gelen DNA hasarı ise Comet analizi ile değerlendirildi.

YÖNTEMLER

Drosophila melanogaster kültürleri, laboratuvar koşullarında 24±1°C sabit sıcaklığa ayarlı % 60-70 nemde soğutmalı inkübatörde yapıldı. Her bir grup için çiftleşmemiş 10 erkek 10 dişi ergin birey cam kültür şişelerinde diazinon (Hezinon®, Hektaş, Türkiye) ve borik asitin (Sigma, St. Louis, MO, USA) farklı konsantrasyonlarını içeren 50 ml besi yeri içinde 15 gün boyunca yetiştirildi. Besi yeri hazırlanmasında 104 g mısır unu, 94 g şeker, 9 g bira mayası, 6 g agar, 1020 ml distile su, 6 ml asit karışımı (7.83 ml ortofosforik asit + 8.36 ml propiyonik asit + 1081 ml distile su) kullanıldı. Çalışma için *Drosophila melanogaster* deney grupları toplamda 20 grup olacak şekilde; kontrol, 0.5, 1 ve 2 mg/L içeren borik asit, diazinon LC_{50}'sinin 1/5000; 1/10000; 1/20000 ve 1/50000 miktarları ve bu maddelerin birlikte uygulamasının yapıldığı gruplardan oluşturuldu. Çalışmada kullanılan diazinon miktarları Karataş ve ark. (2011)'nın belirttikleri diazinonun LC_{50} ($6x10^{-4}$ mg/L) miktarı esas alınarak yapıldı. Çalışmanın sonunda *Drosophila melanogaster*'lerin üreme performansı, pupa sayıları ve Comet analizi ile de DNA hasarı (Olive ve Banáth, 2006) belirlenerek arbitrary unit (AU) olarak ifade edildi. Çalışma sonunda *Drosophila melanogaster'*lerdeki üreme performansları için elde edilen veriler sayı ve yüzde olarak ifade edildi. Bununla birlikte DNA hasarı bulgularının değerlendirmesinde gruplar arası değerlendirme tek yönlü varyans analizi (SPSS 20) ile ve gruplar arası önemliliklerin değerlendirilmesinde ise Duncan post-hoc testi uygulandı. İstatistiksel açıdan $p<0.05$ değeri önemli kabul edildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada, diazinonun *Drosophila melanogaster*'lerde üreme performansını ve pupa gelişimini azalttığı belirlendi. Buna karşın diazinon ile birlikte borik asitin uygulanması sonucu *Drosophila melanogaster*'lerde diazinon verilen gruplarla karşılaştırıldığında üreme performansının ve pupa gelişiminin arttığı tespit edildi.

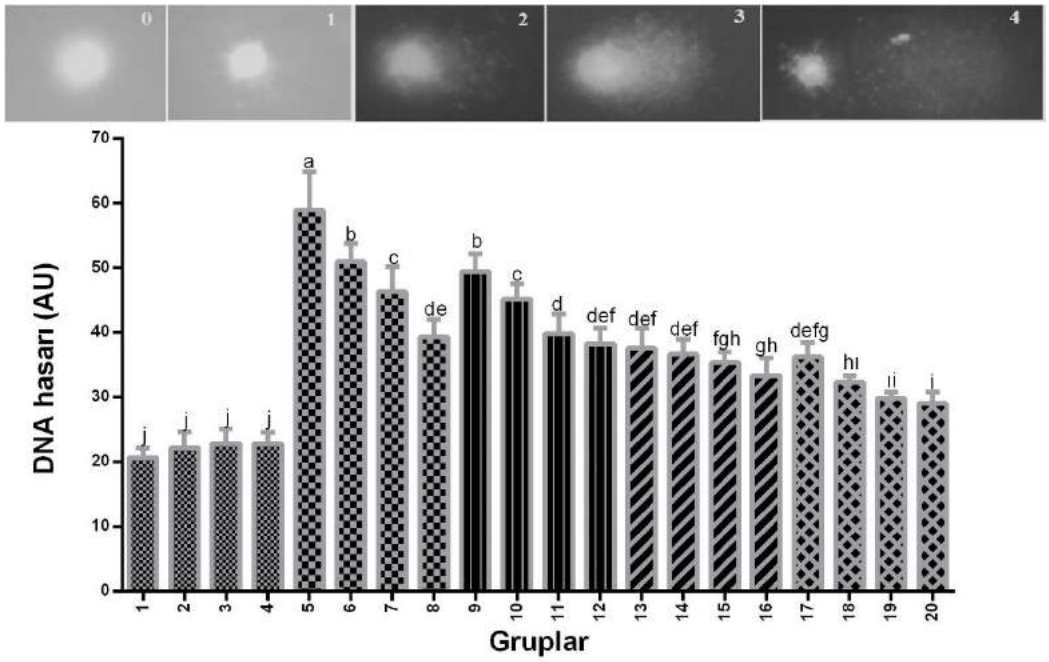
Drosophila melanogaster'lerde diazinon uygulanan grupların (LC_{50}'sinin 1/5000; 1/10000; 1/20000 ve 1/50000 miktarlarında) kontrol grubuyla karşılaştırıldığında DNA hasarına yol açtığı belirlendi ($p<0.05$). Buna karşın borik asitin artan miktarlarına bağlı olarak diazinon ile indüklenen DNA hasarını azalttığı tespit edildi ($p<0.05$). Tek başına 0.5, 1 ve 2 mg/L borik asit uygulaması yapılan gruplarda üreme performansı, pupa gelişimi ve DNA hasarının kontrol grubuna yakın olduğu ve borik asit uygulamalarının olumsuz bir etki göstermediği belirlendi.

Drosophila melanogaster'lerde diazinonun ve borik asitin tek başlarına ve beraber uygulamasının üreme performansı ve pupa gelişimi üzerine etkisi Tablo 1'de, bununla birlikte Comet analizi ile tespit edilen DNA hasarı bulguları Şekil 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Diazinona maruz bırakılan *Drosophila melanogaster'*lerde üreme performansı üzerine borik asitin etkisi

Gruplar		Ergen					Pupa	
		Dişi	%	Erkek	%	Toplam	Gelişim	%
1	Kontrol	27	100	26	100	53	84	100
2	0.5 mg/L BA	26	96.3	25	96.1	51	81	96.4
3	1 mg/L BA	26	96.3	25	96.1	51	80	95.2
4	2 mg/L BA	25	92.6	24	92.3	49	82	97.6
5	D1	1	3.7	1	3.8	2	1	1.2
6	D1+0.5 mg/L BA	2	7.4	1	3.8	3	3	3.6
7	D1+1 mg/L BA	3	11.1	1	3.8	4	4	4.8
8	D1+2 mg/L BA	3	11.1	1	3.8	4	5	6.0
9	D2	5	18.5	3	11.5	8	13	15.5
10	D2+0.5 mg/L BA	11	40.7	9	34.6	20	35	41.7
11	D2+1 mg/L BA	13	48.1	11	42.3	24	40	47.6
12	D2+2 mg/L BA	15	55.5	14	53.8	29	41	48.8
13	D3	11	40.7	9	34.6	20	21	25.0
14	D3+0.5 mg/L BA	14	51.8	13	50	27	51	60.7
15	D3+1 mg/L BA	18	66.6	15	57.6	33	53	63.1
16	D3+2 mg/L BA	19	70.3	16	61.5	35	57	67.9
17	D4	16	59.2	14	53.8	30	45	53.6
18	D4+0.5 mg/L BA	21	77.7	19	73.1	40	54	64.3
19	D4+1 mg/L BA	22	81.4	20	76.9	42	66	78.6
20	D4+2 mg/L BA	23	85.1	21	80.7	44	74	88.1

BA: borik asit; D1: 1/5000 diazinon LC_{50}; D2: 1/10000 diazinon LC_{50}; D3: 1/20000 diazinon LC_{50}; D4: 1/50000 diazinon LC_{50}



Şekil 1. Diazinona maruz bırakılan *Drosophila melanogaster'*lerde DNA hasarı üzerine borik asitin etkisi. Farklı harfleri taşıyan değerler istatistiksel açıdan önemlidir ($p<0.05$)

Yapılan bazı araştırmalarda diazinonun *Drosophila melanogaster'*lerde toksik etki gösterdiği bildirilmiştir (Çakır ve Sarıkaya, 2005; Karataş ve Bahçeci, 2009). Çakır ve Sarıkaya (2005), bazı organofosfat insektisitlerin (metil parathion, azamethiphos, diklorvos ve diazinon) farklı konsantrasyonlarını (1, 3, 5, 7, 10 mg/L) *Drosophila melanogaster*'lerin kanat somatik mutasyonunda ve rekombinasyon testi ile genotoksisite açısından değerlendirmişlerdir. Çalışma sonunda kimyasalların hepsinin mutasyonel etki yaptığını ve aralarında pozitif korelasyonun görüldüğünü, verilen maddelerin genotoksik etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Karataş ve Bahçeci (2009) yaptıkları çalışmada, diazinon solüsyonlarının ($6x10^{-5}$, $6x10^{-6}$ ve $6x10^{-7}$ mg/L) *Drosophila melanogaster*'lerin besi ortamına katılmasıyla inceledikleri F1 ve F2 jenerasyonlarında fenotipik anomalilerin gözlendiğini, özellikle ikinci jenerasyonda bu belirtilerin daha fazla geliştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca bu gözlenen anomalilerin cinsiyetler arasında istatistiksel bir fark oluşturmadığını gözlemlemişlerdir. Diazinonun belirtilen bu olumsuz etkileri dikkate alındığında, yapılan bu çalışmada da diazinonun *Drosophila melanogaster'*lerde üreme performansını ve pupa gelişimini olumsuz etkilediği ve artan doza bağlı olarak DNA hasarı meydana getirdiği belirlenmiştir.

Yapılan birçok çalışmada antioksidan özelliğe sahip maddelerin kimyasal ajanların oluşturduğu zararlı etkilere karşı koruyucu etki gösterdiği belirtilmiştir. Jimenez-Del-Rio ve ark. (2010) herbisit bir ilaç olan parakuatın *Drosophila melanogaster'*lerde oluşturduğu bozulmuş hareket aktivitesine karşı 0.1-1 mM miktarlarda verilen polifenollerin (gallik asit, ferulik asit, kafeik asit, kumarik asit, propil gallat, epikateşin, epigallokateşin ve epigallokateşin gallat) güçlü nöroprotektif etki gösterdiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Leite ve ark. (2018) yaptıkları çalışmada, antienflamatuar ve antibakteriyel özelliklere sahip (-)-α-bisabololun (5, 25 ve 250 μmol/L) *Drosophila melanogaster'*lerde rotenon (500 μmol/L) ile indüklenen motor fonksiyon kaybı ve oksidatif strese karşı koruyucu etki gösterdiğini ifade etmişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada ise antioksidan özellikleri bilinen β-karoten (% 0.25,0.5,1) ve çay polifenonun (% 1) *Drosophila melanogaster'*lerde 10 Gy γ-radyasyon ile oluşturulan cinsiyete bağlı resesif ölümcül mutasyon ve oksidatif strese karşı koruyucu etkinlik gösterdiği belirtilmiştir (Nagpal ve Abraham, 2017). Yapılan bu çalışmada da, antioksidan (Ince ve ark., 2010) ve hücre koruyucu (Alsaif, 2004) etkisi bilinen borik asitin diazinon ile azalan üreme performansı ve pupa gelişimi ile artan DNA hasarını engellediği ve koruyucu özellik gösterdiği belirlendi.

SONUÇ

Sonuç olarak farklı dozlarda uygulanan diazinonun *Drosophila melanogaster'*lerin üreme performansını olumsuz etkilediği ve DNA hasarına yol açtığı tespit edildi. Buna karşın diazinon ile birlikte artan dozlarda uygulanan borik asitin *Drosophila melanogaster'*lerde üreme performansını arttırdığı ve DNA hasarını engellediği belirlendi.

KAYNAKLAR

Akbel E., Arslan-Acaroz D., Demirel H. H., Kucukkurt I., Ince S. The subchronic exposure to malathion, an organophosphate pesticide, causes lipid peroxidation, oxidative stress, and tissue damage in rats: the protective role of resveratrol. Toxicol. Res. 7(3): 503-512, 2018.

Alsaif M. A. Inhibition of gastric mucosal damage by boric acid pretreatment in rats J. Med. Sci. 4: 102-109, 2004.

Arıca Ş. Ç., Demirci S., Özyılmaz A., Öz S., Arslantaş E. Bazı makroalglerin *Drosophila melanogaster*'in hayatta kalışı üzerine etkileri. EgeJFAS. 34(4): 451-454, 2017.

Bai Y. C., Hsia Y. C., Lin Y. T., Chen K. H., Chou F. I., Yang C. M., Chuang Y. J. Effect of tumor microenvironment on selective uptake of boric acid in HepG2 human hepatoma cells. Anticancer Res. 37(11): 6347-6353, 2017.

Barranco W. T., Eckhert C. D. Boric acid inhibits human prostate cancer cell proliferation. Cancer Lett. 216(1): 21-29, 2004.

Carper S., Elegbede, A., Hall, C., Shen, S., Meacham, S. Boric acid induces apoptosis in both prostate and breast cancer cell lines. American Association for Cancer Research Annual Meeting- Apr 14-18, Los Angeles, CA, 2007.

Çakır Ş., Sarıkaya R. Genotoxicity testing of some organophosphate insecticides in the Drosophila wing spot test. Food Chem. Toxicol. 43(3): 443-450, 2005.

Foriel S., Willems P., Smeitink J., Schenck A., Beyrath J. Mitochondrial diseases: *Drosophila melanogaster* as a model to evaluate potential therapeutics. Int. J. Biochem. Cell Biol. 63: 60-65, 2015.

Gündüz M., Acar M., Fakioglu K., Dogan B., Oznur M., Gündüz E. Effect of boric acid on head and neck cancer cell lines. Euro. J. Cancer. 50: 68, 2014.

Ince S., Kucukkurt I., Cigerci I. H., Fidan A. F., Eryavuz A. The effects of dietary boric acid and borax supplementation on lipid peroxidation, antioxidant activity, and DNA damage in rats. J. Trace Elem. Med. Bio. 24: 161-164, 2010.

Jimenez-Del-Rio M., Guzman-Martinez C., Velez-Pardo C. The effects of polyphenols on survival and locomotor activity in *Drosophila melanogaster* exposed to iron and paraquat. Neurochem. Res. 35(2): 227-238, 2010.

Karabag-Coban F., Ince S., Kucukkurt I., Demirel H. H., Hazman O. Boron attenuates malathion-induced oxidative stress and acetylcholinesterase inhibition in rats. Drug Chem. Toxicol. 38(4): 391-399, 2014.

Karataş A., Bahceci Z., Başpınar E. The effect of diazinon on egg fertility and development in *Drosophila melanogaster*. Turk. J. Biol. 35(1): 95-101, 2011.

Karataş A., Bahçeci Z. Toxic effects of diazinon on adult individuals of *Drosophila melanogaster*. J. Appl. Biol. Sci. 3(2): 102-108, 2009.

Kreipke R. E., Kwon Y. V., Shcherbata H. R., Ruohola-Baker H. *Drosophila melanogaster* as a model of muscle degeneration disorders. In: Current topics in developmental biology. Vol. 121. Academic Press. pp. 83-109, 2017.

Kucukkurt I., Akbel E., Karabag F., Ince S. The effects of dietary boron compounds in supplemented diet on hormonal activity and some biochemical parameters in rats. Toxicol. Ind. Health. 31(3): 255-260, 2013.

Leite G. O, Ecker A., Seeger R. L., Krum B. N., Lugokenski T. H., Fachinetto R., Sudati J. H., Barbosa N. V., Wagner C. Protective effect of (-)-α-bisabolol on rotenone-induced toxicity in *Drosophila melanogaster*. Can. J. Physiol. Pharmacol. 96(4): 359-365, 2018.

Mahmood I., Imadi S. R., Shazadi K., Gul A., Hakeem K. R. Effects of pesticides on environment. In: Plant, soil and microbes, Springer, Cham. pp. 253-269, 2016.

McCoy H., Kenney M. A., Montgomery C., Irwin A. Williams L., Orrell R. Relation of boron to the composition and mechanical properties of bone. Environ. Health Perspect. 102: 49-53, 1994.

Miguel-Aliaga I., Jasper H., Lemaitre B. Anatomy and physiology of the digestive tract of *Drosophila melanogaster*. Genetics. 210(2): 357-396, 2018.

Mukhopadhyay I., Chowdhuri D. K., Bajpayee M., Dhawan A. Evaluation of *in vivo* genotoxicity of cypermethrin in *Drosophila melanogaster* using the alkaline Comet assay. Mutagenesis. 19(2): 85-90, 2004.

Nagpal I., Abraham S. K. Protective effects of tea polyphenols and β-carotene against γ-radiation induced mutation and oxidative stress in *Drosophila melanogaster*. Genes Environ. 39: 24, 2017.

Nielsen F. H., Hunt C. D., Mullen L. M., Hunt J. R. Effect of dietary boron on mineral, estrogen, and testosterone metabolism in postmenopausal women. FASEB J. 1: 394-7, 1987.

Olive P. L., Banáth J.P. The comet assay: a method to measure DNA damage in individual cells. Nat. Protoc. 1(1): 23-29, 2006.

Pandey U. B., Nichols C. D. Human disease models in *Drosophila melanogaster* and the role of the fly in therapeutic drug discovery. Pharmacol. Rev. 63(2): 411-436, 2011.

Pletcher S. D., Macdonald S. J., Marguerie R., Certa U., Stearns S. C., Goldstein D. B., Partridge L. Genome-wide transcript profiles in aging and calorically restricted *Drosophila melanogaster*. Current Biol. 12(9): 712-723, 2002.

Samman S., Naghii M. R., Lyons Wall P. M., Verus A. P. The nutritional and metabolic effects of boron in humans and animals. Biol. Trace Elem. Res. 66: 227-235, 1998.

Soares J. J., Rodrigues D. T., Gonçalves M. B., Lemos M. C., Gallarreta M. S., Bianchini M. C., Denardin E. L. Paraquat exposure-induced Parkinson's disease-like symptoms and oxidative stress in *Drosophila melanogaster*: Neuroprotective effect of Bougainvillea glabra Choisy. Biomed. Pharmacother. 95: 245-251, 2017.

Timchalk C., Poet T. S. Development of a physiologically based pharmacokinetic and pharmacodynamic model to determine dosimetry and cholinesterase inhibition for a binary mixture of chlorpyrifos and diazinon in the rat. Neurotoxicol. 29: 428-443, 2008.

Turkez H., Geyikoğlu F., Tatar A., Keleş S., Özkanç A. Effects of some boron compounds on peripheral human blood. Z. Naturforsch. 62: 889-896, 2007.

Zhang F., Zhao Y. Han Z. An in vivo functional analysis system for renal gene discovery in Drosophila pericardial nephrocytes. J. Am. Soc. Nephrol. 24: 1-7, 2013.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF TWO BORON CONTAINING COMPOUNDS ON NEURONAL SURVIVAL IN IN VITRO AXOTOMY MODEL

Mehmet Ozansoy[1,2], Cennet Sena Parlatan[2], Beyza Çetin Ozansoy[2,3], Lütfü Hanoğlu[2,4]

[1]T.C. Istanbul Medipol University, International School of Medicine, Dept. of Physiology, Istanbul, Turkey (e-mail: mozansoy@medipol.edu.tr)

[2]T.C. Istanbul Medipol University, Regenerative and Restorative Medicine Research Center (REMER), Istanbul, Turkey (e-mail: cennetsenaparlatan@gmail.com)

[3]T.C. Istanbul Medipol University, School of Medicine, Dept. of Physiology, Istanbul, Turkey (e-mail: mbcetin@medipol.edu.tr)

[4]T.C. Istanbul Medipol University, School of Medicine, Dept. of Neurology, Istanbul, Turkey (e-mail: lhanoglu@medipol.edu.tr)

ABSTRACT

INTRODUCTION

In biological systems boron is usually found either in the form of orthoborates with oxygen or in the form of organoborate compounds with sodium. From the physiological point of view 96% of the boron is in the form of boric acid in the organism (The Expert Group on Vitamins and Minerals, 2003). Boron compounds in the living organisms make strong bonds with many biomolecules such as polysaccharides, riboflavin, adenosine monophosphate and ascorbic acid (Hunt, 2003). The biological forms of boron is easily dissolved in water, blood and saliva; the main form of boron in blood and urine is boric acid if taken orally (World Health Organization, 1998). Boron compounds can be taken into an organism by orally, intravenously and inhalation, their half-lives are approximately 24 hours or less. Clearence of boron containing compounds from the organism is through urine and this clearence can take several days (Moseman, 1994). In human beings, studies show that boron accumulation is observed mainly in bones, muscle, heart, lungs and intestines, and it is also known that in physiological fluids where pH is balanced, boron is transformed into boric acid (World Health Organization, 1998).

Although the effects of boron on the human health have been investigated in a very limited way, it has been found that boron is one of the essential minerals for human beings (Devirian and Volpe, 2003). Nielsen (2008) show that boron has positive effects on immunity, nervous system, energy metabolism and musculo-skeletal system, and boron deficiency leads to dysfunctions in these physiological systems.

Axotomy often initiates alterations in the cytology of nerve cells, changes in specific gene expression, transport of some neurotrophins and, degeneration of neurons retrogradely by depriving these cells of target-derived trophic support that finally lead to neuronal cell death. However, the evolution of abnormalities in neurons depends on several factors, including the type of axotomized neurons, location of cell body lesion, and the intensity of injury (Koliatsos and Price, 1996). Several types of in vitro damage methods in nervous tissue elements have been shown in controlled culture conditions. Until now, there have been many tool and techniques (i.e., different mechanical impactors and stretchers) that have been widely used for mimicking the in-vitro neuronal injury. However, despite

this accumulating data these techniques do not offer a standardized approach for the applied trauma and cannot mimic direct mechanical damage related neuronal injury which might be related to the difference of the mechanical injury to the central nervous system (CNS) injury (such as dissection and acceleration) that secondary cause to a wide range of clinical complexity (Cengiz et al. 2012). These findings together suggested enhanced trauma models combined with feasable candidate neuroprotective agents could be beneficial as one means to overcome sampling variation and human-made errors. Since its first systematically in-vitro use there are increasing data in the literature suggesting that laser beam axotomy is a feasible trauma method for neuroscientists to evaluate the neuroprotective outcomes in a more standardised approach (Cengiz et al. 2012). Here, this method serves a precise control of laser parameters and thereby modulate cells and intracellular organelles through very small scales (i.e., micro or nanosecond) that cause either total or localised axotomy damage. Finally, the opportunity to study the regenerative response to standardised localised damage on a single axon combined with applying of candidate neuroprotective agents is a novel strategy that might open up a new window for basic research on individual axons and increase our understanding of the traumatic brain and spinal cord injury (Wu et al. 2011). In this study we aim to investigate the possible effects of two boron containing compounds on the survival of experimentally damaged neurons in an in vitro cell culture setting.

METHODS

In this study 20 neonatal (P0-P1) Balb-C male mice were used and the study has been approved by the Ethical Committee of Experimental Animals of Istanbul Medipol University (38828770-604.0101-E.35856).

Primary Cortical Neuron Culturing

Neonatal mice were decapitated under 4% isofluorane anesthesia, cortical layer was taken carefully and meninges were removed. The dissection procedure was performed in ice-cold Leibovitz's Medium (L15) (Sigma-Aldrich, L5520, Germany) containing 2 mM glutamax (Gibco, 35050061, USA), 100 U/100 µg penicillin/streptomycin, 250 ng amphotericine (Sigma-Aldrich, A5955, Germany), 2% (v/v) B-27 (Gibco, 1750444, USA). Briefly, dissected cortex was minced into small pieces and then collected in Leibovitz's Medium (L15) (Sigma-Aldrich, L5520, Germany) containing 2 mM glutamax (Gibco, 35050061, USA), 100 U/100 µg penicillin/streptomycin, 250 ng amphotericine (Sigma-Aldrich, A5955, Germany), 2% (v/v) B-27 (Gibco, 1750444, USA). 6 U/ml papain (Sigma-Aldrich, P4762, Germany) and 50 µg/ml DNaseI (Sigma-Aldrich, D4513, Germany) were also added and it was incubated at +4°C for 45 minutes for digestion. After incubation the tissue was gently triturated by pasteur pipette and the sample was centrifuged at 800 rpm for 3 minutes at +4ºC. After discarding the supernatant, the pellet was resuspended in Leibovitz's Medium (L15) (Sigma-Aldrich, L5520, Germany) containing 10 % (v/v) fetal bovine serum (FBS) (Thermo Fisher Scientific, 10500064, USA), 2 mM glutamax (Gibco, 35050061, USA), 100 U/100 µg penicillin/streptomycin, 250 ng amphotericine (Sigma-Aldrich, A5955, Germany), 2% (v/v) B-27 (Gibco, 1750444, USA) and was incubated at room temperature for 10 minutes. After incubation it was re-centrifuged at 800 rpm for 3 minutes at +4ºC and supernatant was discarded. Pelleted cells were resuspended in Neurobasal A medium (Gibco, 10888022, USA) containing 2 mM glutamax (Gibco, 35050061, USA), 100 U/100 µg penicillin/streptomycin, 250 ng amphotericine (Sigma-Aldrich, A5955, Germany), 2% (v/v) B-27 (Gibco, 1750444, USA). Neurons were cultured on poly-L-lysine (Sigma-Aldrich, P6282, Germany) coated glass-bottomed 35 mm petri dishes and incubated in a cell culture incubator with 5% CO_2 at 37 ºC. After 24 hours incubation, imaging was performed under Primo Vert invert microscop (Zeiss Technologies, Germany) with 20X objective. Cells were seeded into 35 mm petri dishes at a density of $25x10^3$ cells for cell viability experiments. Each experiment was repeated at least three times.

Application of Boron Containing Compounds

After 24 hours of culturing, two boron containing compounds (borate and boric acid) with three different concentrations (100, 200 and 300 µg/ml) were added to the primary cortical neurons 15 minutes before laser axotomy procedure in order to observe protective effect of boron in these dosages.

Laser Axotomy

In order to cut the axons of cultured primary cortical neurons, PALM Combisystem Microdissection microscobe (Zeiss Technologies, Germany) was used. For axotomy a laser pulse at 337 nm with a 300 lJ energy was applied and the application point was chosen in such a way that the distance of the point from the cell body should be at least two times greater than the diameter of the cell soma. For each experimental group, ten different areas from each petri dish were chosen randomly and thirty neurons were axotomized. After laser axotomy, cortical neurons were placed into cell culture incubator with 5% CO_2 at 37 ºC for 24 hours.

Cell Viability Assay

After 24 hours of incubation of axotomized cells, propidium iodide (PI) (Sigma-Aldrich, P4170, Germany), a nuclear dye labeling only dead cells with red fluorescence, was used to distinguish the axotomized dead cells from axotomized viable cells. Cells were treated with PI at 7.5 µM concentration and the number of dead and live cells were counted using PALM Combisystem Microdissection microscobe (Zeiss Technologies, Germany). Numbers of PI-positive dead cells were counted from chosen areas at each petri dish as mentioned above.

Statistical Analysis

The cell viability data were statistically evaluated by using one-way ANOVA test in SPSS (version 18, IBM, USA) and p values less than 0.05 are considered significant. All values are given as mean ± SD.

RESULTS AND DISCUSSION

Our results showed that 200 µg/ml boric acid and 300 µg/ml borate have increased the survival of the axotomized cortical neurons, 31% and 30% respectively, in a statistically significant manner ($p<0.05$) (Figures 1 and 2). Although the data do not seem to be significant when compared with the non-axotomized negative controls, the above mentioned differences in survival between axotomized neurons and boron used axotomized neurons indicate a possible protective effects of these compounds.

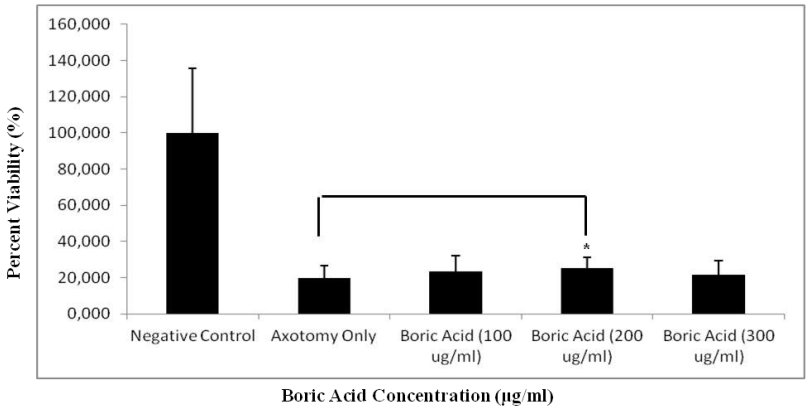


Fig.1: Percent survival of primary cortical neurons after application of axotomy-only or adding boric acid before axotomy. (* means $p<0.05$).

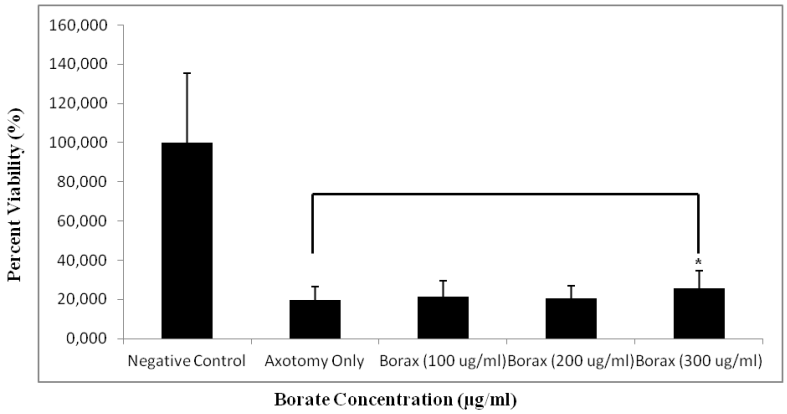


Fig.2: Percent survival of primary cortical neurons after application of axotomy-only or adding borate before axotomy. (* means $p<0.05$).

CONCLUSIONS

The boron containing compounds used in this study have statistically significant protective effects on the survival of primary cortical neurons when their axons have been damaged by laser axotomy. Our data will pave way to the further studies about the effect of boron on neuronal survival and the relevant intracellular mechanisms should be explored in detail in order to shed light on the functional link between boron mineral and cell survival.

REFERENCES

Cengiz N., Öztürk G., Erdoğan E., Him A., Oğuz E.K., Consequences of neurite transection in vitro. J. Neurotrauma. 29(15) 2465-2474, 2012.

Devirian T.A., Volpe S.L., The physiological effects of dietary boron. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 43(2) 219-231, 2003.

Hunt C.D., Dietary Boron: An Overview of the Evidence for Its Role in Immune Function. J. Trace. Elem. Exp. Med. 16 291–306, 2003.

Koliatsos V.E., Price D.L., Axotomy as an experimental model of neuronal injury and cell death. Brain Pathol. 6(4) 447-465, 1996.

Moseman R.F., Chemical disposition of boron in animals and humans. Environ. Health. Perspect. 102 113-117, 1994.

Nielsen F.H., Is boron nutritionally relevant? Nutr Rev. 66(4) 183-191, 2008.

The Expert Group on Vitamins and Minerals (2003). Safe Upper Levels for Vitamins and Minerals: Report of the Expert Group on Vitamins and Minerals. (ISBN 1-904026-11-7). Retrieved April 24, 2018, from https://cot.food.gov.uk/committee/committee-on-toxicity/cotreports/cotjointreps/evmreport

World Health Organization (1998). Environmental Health Criteria For Boron. (ISBN 92.4,157204 3). Retrieved April 24, 2018, from http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc204.htm

Wu T., Mohanty S., Gomez-Godinez V., Shi L.Z., Liaw L-H., Miotke J., Neuronal growth cones respond to laser-induced axonal damage. J. R. Soc. Interface. 9(68) 535-47, 2011.

Inductive Effect of Boron on Mesenchymal Stem Cell Differentiation

Pakize Neslihan Taşlı[1] , Ayşegül Doğan [1], Selami Demirci[2] , Ezgi Avşar Abdik[1,] Hüseyin Abdik[1,] Fikrettin Şahin[1]

[1] Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering and ArchitectureYeditepe UniversityIstanbulTurkey (e-mail: pneslihan.tasli@yeditepe.edu.tr)

[2] Cellular and Molecular Therapeutics Branch, National Heart Lung and Blood Institutes (NHLBI) and National Institute of Diabetes and Digestive and Kidney Diseases (NIDDK), NIH, Bethesda, MD, USA (e-mail: selami.demirci@nih.gov)

ABSTRACT

Stem cell technology has been a great hope for the treatment of many common problems such as Parkinson's disease, Alzheimer's disease, diabetes, cancer, and tissue regeneration. Therefore, the main challenge in hard tissue engineering is to make a successful combination of stem cells and efficient inductors in the concept of stem cell differentiation into chondrogenic, myogenic, odontogenic and osteogenic cell types. Although some boron derivatives have been reported to promote some tissue regeneration such as bone and teeth growth *in vivo*, the molecular mechanism of boron induced tissue formation has not been elucidated yet. Different concentrations of sodium pentaborate pentahydrate (NaB) were prepared for the analysis of cell toxicity and differentiation evaluations. The differentiation capacity of human Mesenchymal Stem Cells (hMSCs) were evaluated by analyzing the mRNA expression levels, tissue related protein expressions and stainings. In the current study, increased *in vitro* differentiation capacity of hMSCs by NaB application has been shown for all mesodermal cell differentiations. The study offers considerable promise for the development of new scaffold systems combined with NaB in both functional tissue engineering.

INTRODUCTION

Mesenchymal stem cells (MSCs) have been shown to differentiate into many cell types including bone, cartilage, fat, tendon, muscle, and marrow stroma (Yamada 2006). Bone marrow-derived stem cells are the best characterized and thought to be the primary source of MSCs, but their isolation requires surgical procedure, and they bear contamination and bone marrow-related disease transmission risks. Apart from bone marrow, MSCs have been obtained from different tissue such as adipose tissue (Zuk 2001), skeletal muscle (Young 2001), umbilical cord blood (Mareschi 2001), amniotic fluid (De Coppi 2007), placenta (Miao 2006), and dental pulp (Gronthos 2000).

Tissue regeneration in vivo requires multipotent progenitor cells and regulatory signals for proper replacement. The idea of tissue regeneration by using mesenchymal stem cells, bioavailable scaffold systems, and particular culture conditions has become popular in recent years (Meinel 2004). Cultivation of stem cells with induction media containing specific signals is a well-known method enabling programming of stem cells to desired lineage in combination with scaffold systems. A well-defined scaffold system must be designed to bring inductive factors or active biomolecules and cells together with an overall purpose of cell-based regeneration (Hench 2002). However, highly efficient stimulators for tightly controlled stem cell differentiation into a committed cell lineage should be investigated to provide effective tissue regeneration.

Elemental boron (B) is a semi-metal that is known to be essential for plants since the 1920s. Increasing evidence points to beneficial effects of boron not only for plants, but also for most animals and human cells. Boron has been associated with the bone development and maintenance, brain function, regulation of certain steroid hormones, and immune response (Nielsen 2011). It was

reported that boron deprivation significantly affects both physiological and metabolic systems (lipid, mineral, bone, energy metabolism, and endocrine function) in mammalians (Gallardo-Williams 2001). Also, boron is necessary for optimal health in rats and that it also takes vital roles in embryogenesis, bone growth, and immune and psychomotor functions (Pan 2010). Furthermore, early findings have indicated that boron deprivation in the diet significantly affects both bone and teeth growth (Hakki 2013). Nielsen and Stoecker have proven that boron (as boric acid) deficiency in the diet exhibits significant decrease in bone volume fraction compared to 3-mg/kg boron diet in rats (Nielsen 2008).

The aim of this paper was to discus the dose-dependent effect of sodium pentaborate pentahydrate (NaB), Boric Acid (BA) and other boron derivatives on *in vitro* and *in vivo* differentiation in human mesenchymal stem cells.

METHODS

Characterization of human Mesenchymal Stem Cells

Within three passages after the initial plating of the primary culture, human Mesenchymal Stem Cells appeared as a monolayer of large, flat cells. As the cells approached confluence at 80–90 %, they assumed a more spindle-shaped, fibroblastic morphology. Flow cytometry analysis of Stem Cells at passage 3 demonstrated that the cells were positive for mesenchymal stem cell surface markers such as CD29, CD105, CD90, CD73, CD166, and CD44. In contrast, cells were negative for CD14, CD34, CD45, and CD133 cell surface markers associated with hematopoetic cells.

Preparation of Boron Solution

Boron derivatives was kindly provided by National Boron Research Institute-BOREN (Ankara, Turkey), and its solution was prepared by dissolving in the culture medium at a 0.1-g/ml stock solution. The stock solution was filtered through a 0.2-μm filter (Sartorius AG, Göttingen, Germany). The main stock was subsequently diluted to lower concentrations in Dulbecco's modified Eagle's medium (Invitrogen, Carlsbad, CA).

Cytotoxicity Assay

Thirteen separate concentrations between 5 and 700 μg/ml (5, 10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 700 μg/ml) of Boron derivatives solution and 20 % dimethyl sulfoxide (Fisher Scientific, New Jersey, cat. no. BP231-100) as a positive control (PC) and negative control (NC) were prepared in Dulbecco's modified Eagle's medium using 10 % fetal bovine serum (Invitrogen), and 1 % of penicillin, streptomycin, and amphotericin (Biological Industries, Beit Haemek, Israel) from the main stock solution. Stem Cells (passage number 2) were cultured onto 96-well plates (Corning Plasticware, Corning, NY, cat. no. CLS3360) at a concentration of 5,000 cells/well. and boron solutions were added. Cell viability was measured by the 3-(4,5-dimethyl-thiazol-2-yl)-5-(3-carboxy-methoxy-phenyl)-2-(4-sulfo-phenyl)-2H-tetrazolium (MTS) assay (CellTiter96 AqueousOne Solution; Promega, Southampton, UK) according to the manufacturer's instructions. Cell viability was measured for 3 days by adding 10 μl of MTS reagent in 100 μl of growth medium to each well. After incubation for 2 h at 37 °C, the absorbance was measured at 490 nm by using an ELISA plate reader (Biotek, Winooski, VT).

Real-Time PCR Analysis

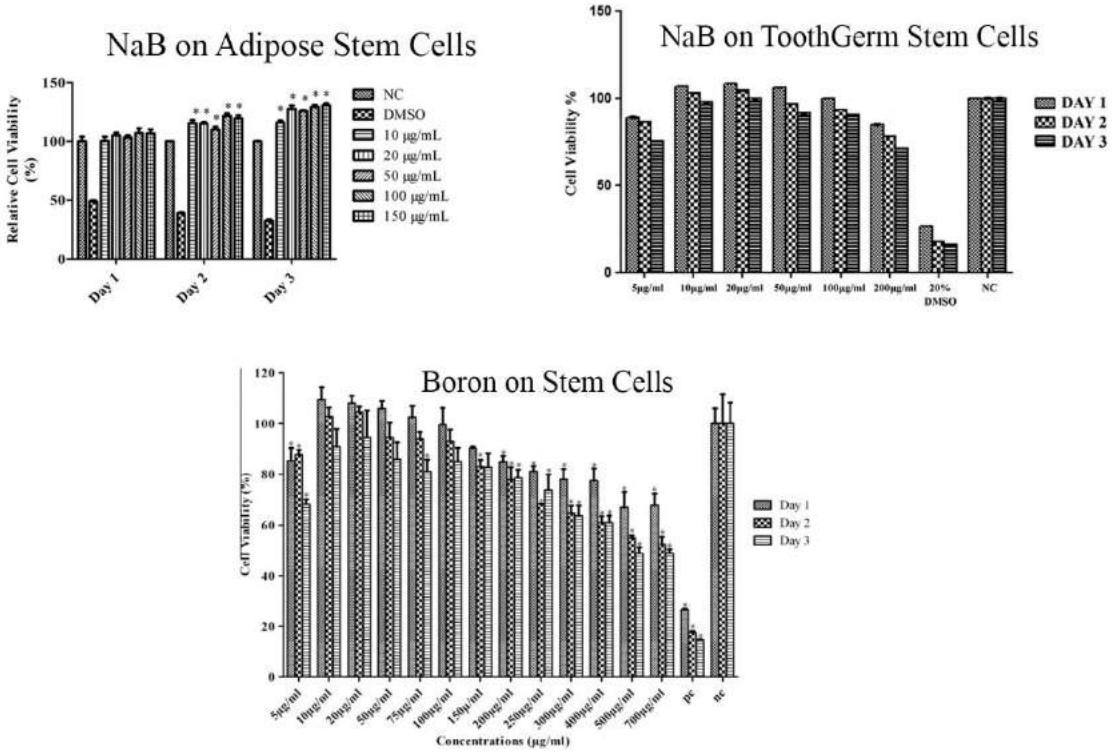
Total RNAs from osteogenic and odontogenic differentiated samples were isolated using High Pure RNA-isolation kit (Roche, Indianapolis, IN) according to the manufacturer's suggestions. cDNA was synthesized by using High Fidelity cDNA Synthesis Kit (Roche). RT-PCR using SYBR Green

staining method was utilized to quantify mRNA levels of the genes. cDNAs were mixed with primers and SYBR-Premix Fermentas in a final volume of 20 µl. The GAPDH gene was used for normalization of data. All RT-PCR experiments were performed using iCycler RT-PCR system (Bio-Rad, Hercules, CA).

Statistical Analysis

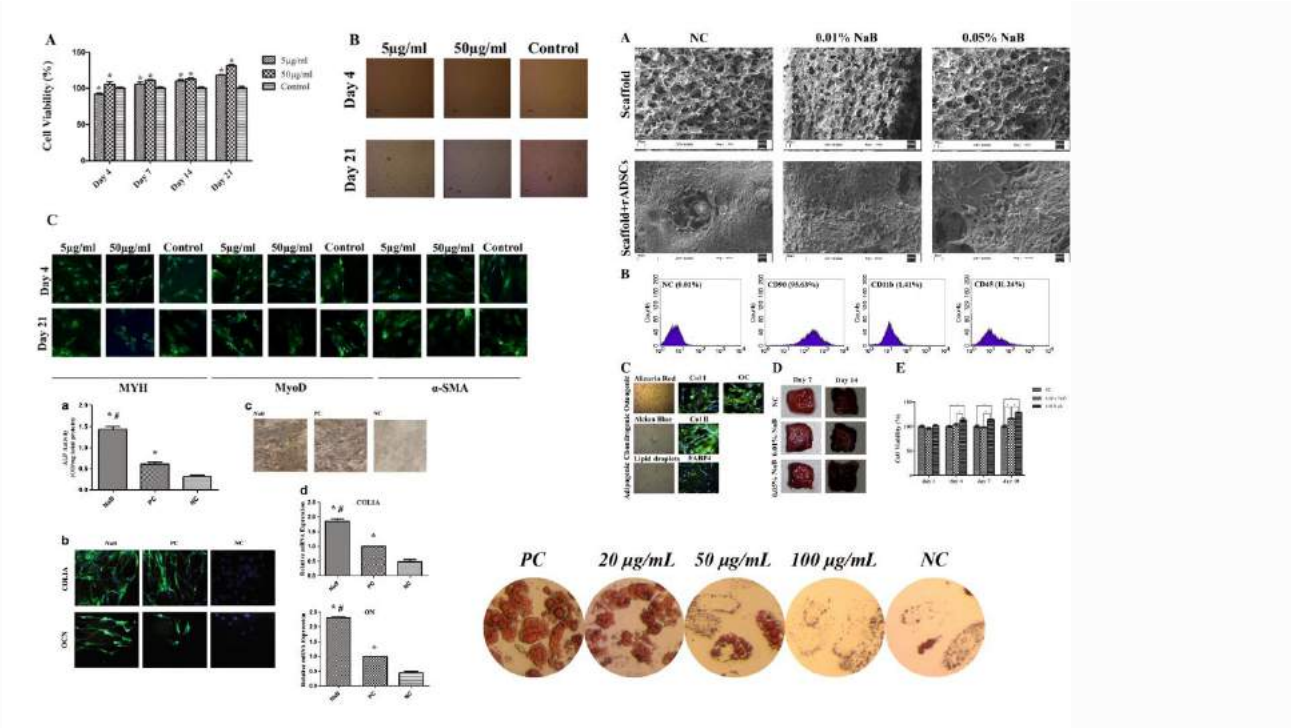
The data were statistically analyzed using one-way analysis of variance. The values of $p \leq 0.05$ were considered statistically significant.

RESULTS AND DISCUSSION



Toxicity of Boron

Cell viability of Boron derivatives on stem cells were assesed with MTS assay. Cells were incubated with different concentrations of Boron derivatives and measured at 24, 48, and 72 hours by using MTS assay. The results revealed that Boron derivatives increases the cell viability at 10- and 20-µg/ml concentrations.



To mimic the in vivo conditions, tissue engineering desires qualified progenitor cells originating from mesenchymal stem cells in combination with appropriate scaffold systems providing cell attachment and growth (Mareschi 2001). Biomaterial systems that definitely control the survival, proliferation, and fate of stem cells as a new option of treatment should be developed.

Apart from of stem cells, cell-based tissue engineering therapies require safe biomaterial systems that may serve as a supporting matrix for cells to induce cell proliferation and differentiation. Development of biodegradable scaffolds and evaluation of safety with proper materials are of great interest to novel tissue engineering approaches. In spite of all efforts, molecules that are compatible with biological environment and responsive to signals providing cell proliferation or differentiation might be a solution for efficient cell-based tissue engineering. Therefore, the effect of Boron derivatives on differentiation of human Mesenchymal Stem Cells was discusses in this paper. Boron derivatives have been proven to be safe during transformation into myo-, chondro-, neuro-, osteo- and odontogenic cell types indicating the possibility of using boron derivatives for regenerative medicine for hard and soft tissue engineering.

CONCLUSIONS

In this paper, we focused on the differentiative effect of boron on mesenchymal stem cells. Overall findings of the study suggest that boron promotes stem cell attachment, proliferation, differentiation but not adipogenesis. Combination of stem cells and boron increased tissue formation in comparison with either factor on its own. Boron containing scaffolds should be further investigated for their mechanical properties to be clinically applicable and acceptable in functional tissue engineering approaches.

REFERENCES

De Coppi P, Bartsch G Jr, Siddiqui MM, Xu T, Santos CC, Perin L, Mostoslavsky G, Serre AC, Snyder EY, Yoo JJ, Furth ME, Soker S, Atala A (2007) Isolation of amniotic stem cell lines with potential for therapy. Nat Biotechnol 25:100–106

Gallardo-Williams MT, Maronpot RR, Turner CH, Johnson CS, Harris MW, Jayo MJ, Chapin RE (2003) Effects of boric acid supplementation on bone histomorphometry, metabolism, and biomechanical properties in aged female F-344 rats. Biol Trace Elem Res 93(1–3):155–169

Gronthos S, Mankani M, Brahim J, Robey PG, Shi S (2000) Postnatal human dental pulp stem cells (DPSCs) in vitro and in vivo. Proc Natl Acad Sci USA 97:13625–13630

Hakki SS, Dundar N, Kayis SA, Hakki EE, Hamurcu M, Kerimoglu U, Baspinar N, Basoglu A, Nielsen FH (2013) Boron enhances strength and alters mineral composition of bone in rabbits fed a high energy diet. J Trace Elem Med Biol 27:148–153

Hench LL et al (2002) Third-generation biomedical materials. Science 295:1014–1017.

Nielsen FH (2008) Dietary fat composition modifies the effect of boron on bone characteristics and plasma lipids in rats. Biofactors 3:161–171

Nielsen FH, Meacham SL (2011) Growing evidence for human health benefits of boron. JEBCAM 16(3):169–180

Mareschi K, Biastin L, Piacibello W, Aglietta M, Madon E, Fagioli F (2001) Isolation of human mesenchymal stem cells: bone marrow versus umbilical cord blood. Haematologica 86:1099–1100

Miao Z, Jin J, Chen L, Zhu J, Huang W, Zhao J, Qian H, Zhang X (2006) Isolation of mesenchymal stem cells from human placenta: comparison with human bone marrow mesenchymal stem cells. Cell Biol Int 30:681–687

Meinel L, Karageorgiou V, Fajardo R, Snyder B, Shinde-Patil V, Zichner L, Kaplan D, Langer R, Vunjak-Novakovic G (2004) Bone tissue engineering using human mesenchymal stem cells: effects of scaffold material and medium flow. Ann Biomed Eng 32:112–122

Pan HB, Zhao XL, Zhang X, Zhang KB, Li LC, Li ZY, Lam WM, Lu WW, Wang DP, Huang WH, Lin KL, Chang J (2010) Strontium borate glass: potential biomaterial for bone regeneration. J R Soc Interface 7:1025–1031.

Young HE, Steele TA, Bray RA, Hudson J, Floyd JA, Hawkins K, Thomas K, Austin T, Edwards C, Cuzzourt J, Duenzl M, Lucas PA, Black AC (2001) Human reserve pluripotent mesenchymal stem cells are present in the connective tissues of skeletal muscle and dermis derived from fetal, adult, and geriatric donors. Anat Rec (Hoboken) 264:51–62

Yamada Y, Fujimoto A, Ito A, Yoshimi R, Ueda M (2006) Cluster analysis and gene expression profiles: a cDNA microarray system-based comparison between human dental pulp stem cells (hDPSCs) and human mesenchymal stem cells (hMSCs) for tissue engineering cell therapy. Biomaterials 27:3766–3781

Zuk PA, Zhu M, Mizuno H, Huang J, Futrell JW, Katz AJ, Benhaim P, Lorenz HP, Hedrick MH (2001) Multilineage cells from human adipose tissue: implications for cell-based therapies. Tissue Eng 7:211–228

Borik asitin prostat kanser hücreleri üzerindeki anti kanser potansiyeli

Küçükdoğru R[1*], Özdemir Tozlu Ö[1], Arslan M.E[1], Turkez H[1]

[1]Erzurum Teknik Üniversitesi, Fen fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Erzurum, TÜRKİYE

(*corresponding author: recep.kucukdogru@erzurum.edu.tr)

ÖZET

ABSTRACT

Prostat kanseri aşırı agresif bir kanser türü olup yüksek çoğalma kabiliyetine sahiptir. Günümüzde prostat kanseri yüzbinlerce insanın hayatını olumsuz yönde etkilemektedir ve hala tam olarak bir tedavi yöntemi bulunmayan bir hastalık olmaya devam etmektedir. Bor, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirli miktarda insanlar tarafından alınması gereken bir besin olarak belirtilmektedir. Önceki çalışmalarda borik asitin antioksidan özelliğinden dolayı farklı kimyasalların hücre kültürlerinde uyardıkları sitotoksik etkileri azalttığı gösterilmiştir. Mevcut çalışmada borik asitin prostat kanser hücre hattı üzerinde kontrolsüz hücre büyümesine etkileri ile anti kanser özelliklerinin moleküler mekanizmalarının ortaya konulması amaçlanmıştır. Çalışmamızda PC3 insan prostat kanser hücre hattı *in vitro* prostat kanser modeli olarak belirlenmiştir. PC3 kanser hücre hattına geniş doz aralıklarında (0-100 µg/ml) borik asit uygulanmıştır. Sonrasında, 3-(4,5 dimetiltiazolum -2-yl) -2,5 difeniltetrazolium bromit (MTT) ve laktat dehidrogenaz (LDH) salınım testleri ile borik asit uygulanmış hücre hatlarında hücre canlılık oranları belirlenmiştir. Borik asitin hücreler üzerindeki oksidatif etkileri toplam antioksidan durum ve oksidatif stres parametreleri ile değerlendirilmiştir. Diğer taraftan Hoechst 33258 floresan boyama metodu ile hücre çekirdeğinin morfolojisi mikroskop altında değerlendirilmiş ve borik asitin önemli bir apoptoz belirteci olan kromozom integritesi üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Borik asit uygulanmış hücre hattının hücre ölüm yolaklarının anlaşılabilmesi için ise apoptoz ve nekroz analizleri Flov sitometri aracılığıyla gerçekleşmiştir. Son olarak, gerçek zamanlı PZR metodu kullanılarak borik asitin gen yolakları üzerine olan doğrudan veya dolaylı moleküler genetik etkileri de ortaya konulmuştur.

Hücre canlılık testleri (MTT ve LDH) sonucunda borik asit uygulanmış hücrelerdeki canlılık düzeyleri kontrole göre önemli oranda azalmıştır. Borik asit ile muamele edilmiş hücrelerdeki anti-oksidan seviyesinin kontrol grubuna kıyasla arttığı diğer taraftan oksidatif stres seviyesinin ise azaldığı gösterilmiştir. Flov sitometri analizleri sonucuna göre hücrelerin apoptoz ölüm yolağından ziyade nekroz yolağı aracılığıyla ölüme gittikleri tespit edilmiştir. Bulgularımız ışığında borik asitin bir anti kanser etken madde olarak anti kanser formülasyonlarda kullanılabileceğini ve ilerdeki çalışmalarla diğer yolakların da ayrıntılı bir şekilde aydınlatılması gerektiğini düşünmekteyiz.

Anahtar Kelimeler: İnsan Prostat Kanser Hücreleri, Anti kanser etki, Borik Asit, Gen Ekspresyonu, Apoptozis

GİRİŞ

Prostat kanseri, dünya genelindeki erkekler arasında en sık görülen ikinci kanser türü olarak rapor edilmiştir. Aynı zamanda, erkeklerde görülen ölümlerin sebepleri sıralamasında altıncı sırada yer almıştır (Ferlay J et al. 2010). Androjen bağımsız olan PC3 insan prostat kanser hücreleri iyi tanımlanmış olup deneysel kanser hücre modeli olarak oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Proliferasyon hızı oldukça yüksek olan PC3 hücreleri, kanser önleyici ilaçların çoğuna karşı da dirençlidir (Kojima et al. 2008). Bor elementinin birçok canlı türü için önemli olduğu birden fazla çalışma ile gösterilmiştir ancak hayvan hücreleri üzerine olan etkileri hala tam olarak ortaya konulamamıştır.

Prostat kanser hücreleri üzerinde yapılan bir çalışmada, PC3 hücreleri ile implante edilen farelere antioksidan delphinidin verilmesi (2mg, haftada üç kez i.p.), tümör büyümesinde belirgin bir inhibisyona yol açmıştır. Üstelik NF-κB, p65, Bcl2, Ki67 ve PCNA gen ekspresyonlarında önemli azalmalar gözlenmiştir. (Hafeez et al. 2008). Benzer şekilde Brezilya bal arılarıyla yapılan diğer bir çalışmada ise arıların ürettiği antioksidan potansiyeli yüksek olan propolisden izole edilen *baccharin* ve *drupanin* maddelerinin PC3 hücrelerinde apoptoz aracılı hücre ölümünü tetikledikleri ortaya konmuştur (Ono et al. 2005).

Borik asitin doza bağımlı olarak DU-145 ve LNCaP prostat kanser hücrelerindeki proliferasyonu inhibe ettiği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir (Barranco et al. 2004; Gallardo-Williams et al. 2004). Borik asit mazuriyetinin kan hücrelerini ağır metal toksisitesine (Turkez et al. 2012) ve beyin dokusunu alüminyum klorür'ün nörotoksik etkisine (Çolak et al. 2011) karşı koruduğu rapor edilmiştir. Mevcut çalışmada önceki çalışmalardan farklı olarak borik asitin PC3 insan prostat kanser hücrelerinin canlılığına olan etkisi MTT ve LDH testleri ile kontrol edilmiştir. Ayrıca, borik asit uygulanmış hücrelerin toplam oksidan durum ve oksidatif stres seviyelerindeki değişimler belirlenmiştir. Borik asitin PC3 hücrelerinin çekirdek yapılarına olan etkileri hoechst 33258 floresan boyama metodu ile incelenmiştir. Apoptoz ve nekroz oranlarının tayini Flow sitometri ile belirlenmiştir. Farklı gen ekspresyon seviyeleri gerçek zamanlı PZR metodu kullanılarak incelenmiş ve borik asitin hedef gen yolakları üzerine olan etkileri de ortaya konmuştur.

YÖNTEMLER

Hücre kültürü

Çalışmada insan prostat kanseri hücre hattı PC-3 (ATCC® CRL-1435™) kullanılmıştır. Hücreler %70-80 konfluense ulaşıncaya kadar %37°C ve %5 CO_2'de %10 FBS ve % 1 penisilin/streptomisin içeren DMEM:F12 (1:1) ortamında büyütülmüştür. Ardından hücreler, tripsin/EDTA (Sigma Aldrich®) solüsyonu vasıtasıyla hasat edilmiş ve 48'lik platelere ekimi gerçekleştirilmiştir. Prostat kanser hücre hattına geniş doz aralıkların da (100 µg/ml-0) borik asit uygulaması yapılmıştır.

Hücre canlılık testleri

MTT testi

Üreticinin talimatlarına (Cayman Chemical Company, Ann Arbor, MI, ABD) göre 3-(4,5-Dimetiltiazol-2-il) -2,5-difeniltetrazolyum bromür (MTT) solüsyonu hücre kültürlerine uygulanmıştır. 24 saatlik sürenin sonunda, MTT solüsyonu ile ilave 3 saat daha inkübe edilmiştir. İnkübasyondan sonra formazan kristallerini çözmek için dimetil sulfoksit (DMSO) (Sigma-Aldrich®) ile muamele edilmiş ve plaka okuyucu ile (570 nm dalga boyunda) kültürler analiz edilmiştir.

LDH testi

LDH testi için, üreticinin tavsiyelerine göre LDH sitotoksisite test kiti (Cayman Chemical Company®, Ann Arbor, MI, ABD) kullanılmıştır. Hücreler 48'lik platelere aktarılmış ve 24 saat boyunca farklı konsantrasyonlar da borik asit ile muamele edilmiştir. Bundan sonra 100 µL süpernatan ve 100 µL reaksiyon karışımı yeni bir 48'lik plate aktarılmış ve oda sıcaklığında 30 dakika boyunca inkübe edilmiştir. Son olarak, süpernatan ve reaksiyon karışımının absorbansı 490 nm'de mikroplaka okuyucu kullanılarak tayin edilmiştir.

Toplam antioksidan kapasite ve toplam oksidatif seviye analizi

Toplam antioksidan kapasite (TAK) ve toplam oksidan seviye (TOS) analizleri, kültürlerden alınan numuneler üzerinde ticari kitler (Rel Assay Diagnostics, Gaziantep, Türkiye) aracılığıyla gerçekleştirilmiştir.

Hoechst 33258 boyaması ile apoptoz analizi

Hoechst 33258 boyama apoptotik çekirdekleri saptamak için kullanılmıştır. Borik asit uygulanmış ve negatif kontrol grubu olarak seçilmiş PC3 hücreleri, hücre morfolojisini analiz etmek için 24 saat boyunca inkübe edilmiştir. Sonrasında, hücreler 4°C'de 30 dakika fosfat tamponlu tuzlu suda %4 paraformaldehit ile sabitlenmiştir. Hücreler PBS ile yıkandıktan sonra oda ısısında 5 dakika boyunca ve 1 µM Hoechst 33258 floresan boyası ile inkübe edilmiştir. Daha sonra hücreler floresan mikroskobu (Leica® DM IL LED) altında incelenmiş ve fotoğraflanmıştır.

Flow sitometri analizi

$5x10^4$ hücre santrifüj ile toplanmış ve 500 µL 1X bağlama tamponunda yeniden çözülmüştür. Daha sonra, kültürlere 5 µL Annexin V-FITC ve 5 µL propidyum iyodür (PI 50 µg/ml) ilave edilmiş ve karanlıkta 5 dakika inkübe edilmiştir. Sonrasında ise kültürler, FITC ve Rodamin için çift filtre seti kullanılarak flov sitometri ile analiz edilmiştir.

Gen ekspresyon analizi

5x106 hücre, 6 ml hacimli platelere 2 ml büyütme ortamında ekilmiştir ve IC_{50} konsantrasyonunda borik asit inkübe edilmiştir (24 saat). Hücrelerdeki total RNA, üreticisi tarafından tarif edildiği gibi PureLink® RNA Mini Kit (Invitrogen) kullanılarak izole edilmiştir. Sonrasında total RNA, TaqMan® Custom Assay Kiti (Applied Biosystems) kullanılarak cDNA'ya ters transkribe edilmiştir. Transkribe edilmiş total cDNA, TaqMan® Custom Assay (Applied Biosystems) ile ekspresyon analizi gerçekleştirilmiştir. Inflamasyon ve kanser yolaklarının analizi için, RT-PCR deneyi, PCR sistemi (7500 Hızlı Real-Time PCR; Applied Biosystems) ile gerçekleştirilmiştir. Eşik döngüsü (CT) ise Applied Biosystems 7500 Hızlı Sistem SDS yazılımı aracılığıyla belirlenmiştir. Endojen kontrolü için normalize edilen CT değerleri, kontrol örneği ile karşılaştırılmak için kullanılmış ve farklı ekspresyon düzeyleri elde edilmiştir.

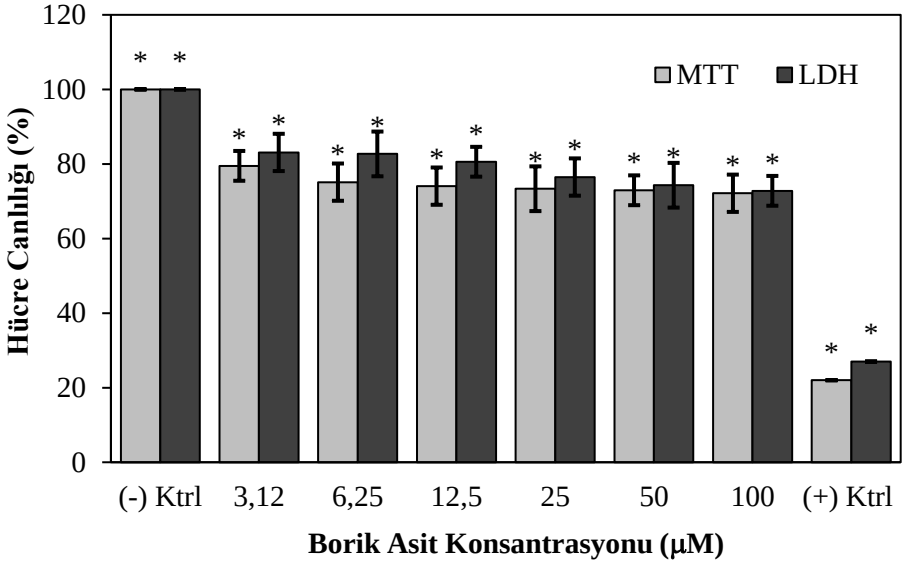
İstatiksel Analizler:

Araştırmadan elde edilen sayısal veriler SPSS®, version 22.0 istatistik programı ile analiz edilmiştir. İstatiksel değerlendirme için İstatiksel önemlilik düzeyi $p<0.05$ olarak kabul edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Borik asit'in insan prostat kanseri (PC3 hücre hattı) hücrelerinde sitotoksisite potansiyeli

Yakın zamanda antioksidan özelliği ortaya konulmuş olan borik asitin insan prostat kanser hücre hattı üzerinde anti-proliferatif aktivitesini değerlendirmek amacıyla MTT ve LDH salınım testleri kullanılmıştır. Sitotoksisite analizleri hücre kültürü sisteminde yabancı maddelerin etkinliğini belirlemek için sıklıkla kullanılan mitokondriyal fonksiyon (MTT indirgeme) ve zar hasarı (LDH sızıntısı) belirteçleri kolorimetrik olarak incelenmiştir. Borik asit içermeyen kültürler negatif kontrol grubu olarak seçilmiştir. Pozitif kontrol grubu olarak %1 Triton-X kullanılmıştır. 24 saattin sonunda, MTT ve LDH analizleri sonucun da karşılaştırmalı olarak hücre canlılığı hesaplanmıştır (Şekil.1). Karşılaştırmalı hesaplamalar sonucunda borik asitin PC3 hücreleri üzerinde IC_{50} konsantrasyonu 12.5 µM olarak hesaplanmış ve diğer analizler bu değer kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucundan da anlaşılacağı üzere borik asit uygulanmış PC3 hücrelerindeki hücre canlılığı doza bağımlı olarak azalmıştır.



Şekil 1: Borik asit ile muamele edilmiş PC3 hücrelerinde sitotoksisite analizi (24h). * sembolü $P<0.05$ anlamlılığı ifade etmektedir.

Toplam antioksidan kapasite (TAK) ve toplam oksidatif seviye (TOS) analizleri

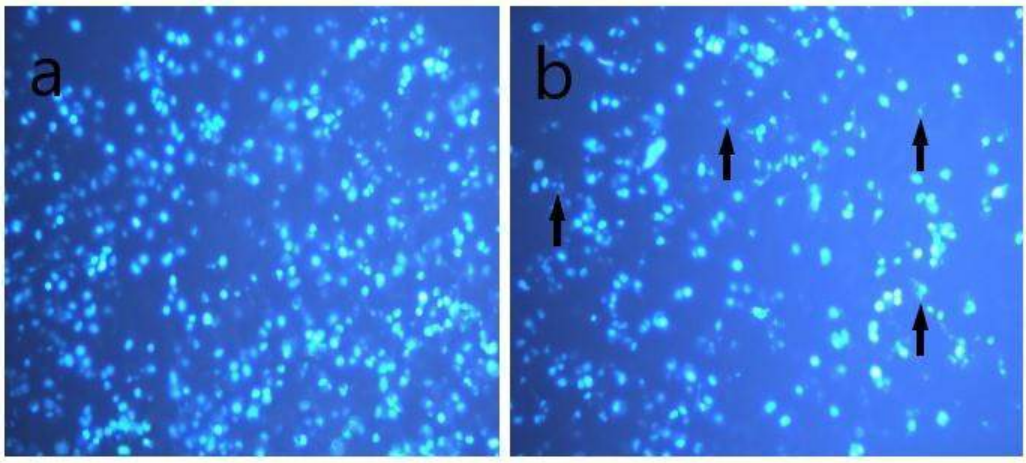
Borik asit uygulanmış hücre grubunda (-) negatif kontrol grubuna göre TAK'ta %20'lik bir artış gerçekleşmiştir. TOS da ise borik asit uygulanmış grupta (-) negatif kontrol grubuna göre %25'lik bir azalma hesaplanmıştır (Tablo.1). Mitokondrial oksidatif stresin tümör ilerlemesini ve metastazı arttırdığı çalışmalarda gösterilmiştir (Sotgia et al. 2011). Hücre içindeki antioksidan seviyenin artması hücredeki reaktif oksijenlerin azalmasını tetiklemektedir. Hücrenin antioksidan seviyesindeki artış, hücrelerdeki mitokondrial oksidatif stres seviyelerinde azalmaya dolaylı olarak kanser invazyonunun azalmasına ve hücrelerin apoptoz yolağına girmesine sebep olmuştur. Önceki yapılan çalışmalarda bu durumu desteklemiştir (Idelchik et al. 2017; Kumar et al. 2008). İv vivo ve in vitro yapılmış çalışmalar sonucunda elde edilen veriler hücre içerisinde artan antioksidan seviyenin hücredeki çeşitli gen yolaklarını etkilediği ve bazı genlerin ekspresyonunu azalttığı yönündedir. Bu yapılmış çalışmaların antioksidan varlığında kanser hücrelerinde NF-κB genlerinin ekspresyonunu azalttığı gösterilmiştir. Bu genlerin ekspresyon seviyelerindeki azalmalar kanser invazyonunu düşürdüğü ve çeşitli yolaklarla hücreleri ölüme götürdükleri rapor edilmiştir (Fan et al. 2015; Rubio et al. 2018). Borik asit mazuriyetinin sonucunda da bu genlerin ekspresyon seviyelerinde azalmalar ve hücre canlılığında düşüşler gösterilmiştir.

Tablo 1: Toplam Antioksidan Kapasite ve Toplam Oksidan Durum Analizi. (* p<0.05)

Gruplar	TAK (mmol Trolox Equiv./l)	TOS (µmol H2O2 Equiv./l)
(-) Kontrol	1.35±0.05	12.34±1.70
Borik Asit (12.5 µg/ml)	1.62±0.33*	9.19±1.02*

Hoechst 33258 boyaması ile apoptoz analizi

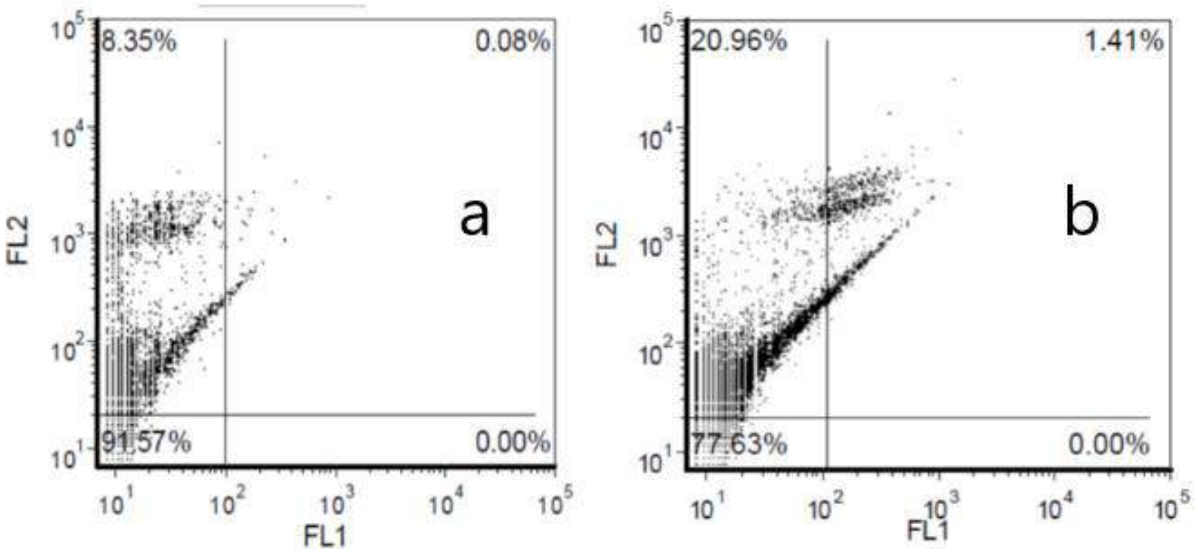
PC3 hücreleri IC_{50} konsantrasyonda borik asit ile 24 saat muamele edildikten sonra Hoechst 33258 boyama yöntemi uygulanmış ve çekirdek morfolojileri değerlendirilmiştir. Borik asit uygulamasından sonra hücrelerde önemli apoptoz belirteçlerinden birisi olan kromozomal integriteler gözlenmiştir. Borik asitin prostat kanser hücrelerinde apoptoz aracılı ölümü teşvik ettiği gösterilmiştir (Şekil. 2).



Şekil 2: Hoechst 33258 boyama yöntemi ile hücresel kromozomların boyanması, **a**-kontrol grubu, **b**-borik asit uygulanan grup. Oklar hücrelerdeki kromozomal integriteleri göstermektedir.

Flow sitometri analizleri

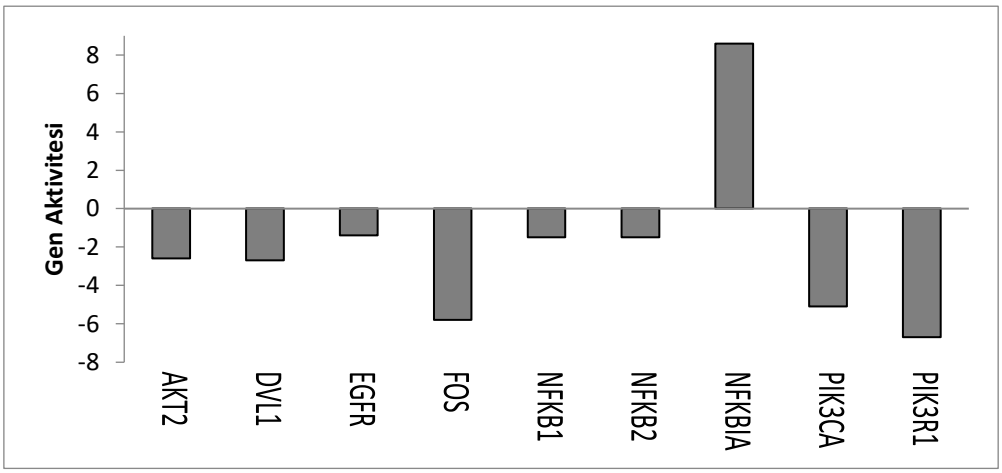
Flow sitometrik analizler sonucunda hücrelerin ölüm yolakları analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre hücrelerin apoptotik yolaklar yerine genellikle nekroz yolağı aracılığıyla ölüme gittikleri görülmüştür. Nitekim borik asit eklenen grupta gözlenen nekroz oranı kontrol grubuna göre yaklaşık 3 kat daha fazla artmıştır (Şekil.3).



Şekil 3: Flow sitometri analiz sonuçları, **a**-kontrol grubu, **b**-24 saat borik asit eklenmiş grup (P>0.05).

Gen ekspresyon analizi

Şekil 4 borik asit eklenmiş ortamda büyüyen hücrelerdeki bazı hedef genlerin ekspresyon düzeylerini özetlemektedir (Şekil. 4). Gen ekspresyon analizleri sonrasında DVL1, FOS, NF-κB1, NF-κB2, PIK3CA ve PIK3R1 genlerinin ekspresyon düzeylerinde kontrol grubuna kıyasla azalma gözlenirken, NF-κBIA'nın ekspresyonunda artış gözlenmiştir.



Şekil 4: Borik asit muamelesinden sonra gözlenen gen ekspresyon farklılıkları (P<0.05).

Önceki raporlar AKT gen ailesinin kanser invazyonunu ve karsinogenezi arttırmaya yönelik gen yolakları üzerinde etkili olduklarını göstermişlerdir (Bellacosa et al. 2005; Le Page et al. 2006). AKT2 geninin de tümör hücre progresyonunu arttırdığı görülmüştür (Arboleda et al. 2003). Mevcut çalışmada borik asit ile muamele sonrasında AKT2 gen ifadesinin kontrol hücrelerine kıyasla azaldığı gösterilmiştir. Bu azalmadan yola çıkarak borik asit mazuriyetinin anti-kanser etkinliğinin AKT yolağı ile ilişkili olabileceği değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalarda DVL1 genin prostat

kanser ilerlemesi ve invazyonu ile ilişkili olduğu belirlenmiştir (Mizutani et al. 2005). Benzer şekilde EGFR geni de prostat kanser progresyonunda up-regüle olan başka sinyal taşıyıcılarından birisidir (Gan et al. 2010). Gen ekspresyon analizi sonuçlarında görüldüğü gibi DVL1 ve EGFR gen ifadeleri bor varlığında azaltılabilmiştir. Diğer çalışmalarda ise NF-κB'nin aktivasyonu, apoptozu baskıladığı, böylece tümör oluşumunu ve hücrede apoptoz yolağını kullanan kemoterapötiklere karşı direnç geliştirdiği rapor edilmiştir. NF-κBIA geni IκB protein ailesini kodlamaktadır. IκB proteini NF-κB1 ve NF-κB2 proteinleri ile dimerize olarak onların çekirdeğe gitmesini direk olarak inhibe etmektedir (Bharti et al. 2002; Escárcega et al. 2007). Borik asitin bu gen ailesinden NF-κB1, NF-κB2 genlerinin ekspresyonunu azalttığı, NF-κBIA genin ekspresyonunu ise arttırdığı gösterilmiştir.

SONUÇ

Mevcut çalışma bulguları sonucunda borik asit uygulamasının prostat kanser hücrelerinin progresyonunu sınırlandırdığı ve canlılık yüzdesini kontrole göre önemli düzeylerde azalttığı görülmüştür. Üstelik bor ilavesi ile kanser gelişimiyle ilişkili genlerin ekspresyonunu belirgin düzeylerde azaltılabilmiştir. Bu bağlamda borik asitin kemoterapötik etkinliğinin olabileceği ve anti-kanser formülasyonlarda yer alabileceği değerlendirilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Erzurum Teknik Üniversitesi, araştırma fonu tarafından 2017/16 numaralı proje ile desteklenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Arboleda, M. Jane et al. 2003. “Overexpression of AKT2/Protein Kinase B?? Leads to up-Regulation of ??1 Integrins, Increased Invasion, and Metastasis of Human Breast and Ovarian Cancer Cells.” *Cancer Research*.

Barranco, Wade T. and Curtis D. Eckhert. 2004. “Boric Acid Inhibits Human Prostate Cancer Cell Proliferation.” *Cancer Letters*.

Bellacosa, Alfonso, C. Chandra Kumar, Antonio Di Cristofano, and Joseph Robert Testa. 2005. “Activation of AKT Kinases in Cancer: Implications for Therapeutic Targeting.” *Advances in Cancer Research*.

Bharti, Alok C. and Bharat B. Aggarwal. 2002. “Nuclear Factor-Kappa B and Cancer: Its Role in Prevention and Therapy.” *Biochemical Pharmacology*.

Çolak, Suat et al. 2011. “The Neuroprotective Role of Boric Acid on Aluminum Chloride-Induced Neurotoxicity.” *Toxicology and Industrial Health* 27(8):700–710.

Escárcega, R. O., S. Fuentes-Alexandro, M. García-Carrasco, A. Gatica, and A. Zamora. 2007. “The Transcription Factor Nuclear Factor-Kappa B and Cancer.” *Clinical Oncology*.

Fan, Zhe et al. 2015. “Anti-Inflammatory and Antioxidant Effects of Curcumin on Acute Lung Injury in a

Rodent Model of Intestinal Ischemia Reperfusion by Inhibiting the Pathway of NF-Kb." *International Journal of Clinical and Experimental Pathology*.

Ferlay J, Shin HR, Bray F, Forman D, Mathers C. and Parkin DM. 2010. *Globocan 2008, Cancer Incidence and Mortality Worldwide*.

Gallardo-Williams, Maria T. et al. 2004. "Boron Supplementation Inhibits the Growth and Local Expression of IGF-1 in Human Prostate Adenocarcinoma (LNCaP) Tumors in Nude Mice." *Toxicologic Pathology*.

Gan, Y. et al. 2010. "Differential Roles of ERK and Akt Pathways in Regulation of EGFR-Mediated Signaling and Motility in Prostate Cancer Cells." *Oncogene*.

Hafeez, Bilal Bin et al. 2008. "A Dietary Anthocyanidin Delphinidin Induces Apoptosis of Human Prostate Cancer PC3 Cells in Vitro and in Vivo: Involvement of Nuclear Factor-KB Signaling." *Cancer Research* 68(20):8564–72.

Idelchik, María del Pilar Sosa, Ulrike Begley, Thomas J. Begley, and J. Andrés Melendez. 2017. "Mitochondrial ROS Control of Cancer." *Seminars in Cancer Biology*.

Kojima, Keitaro et al. 2008. "A Role for SIRT1 in Cell Growth and Chemoresistance in Prostate Cancer PC3 and DU145 Cells." *Biochemical and Biophysical Research Communications*.

Kumar, Binod, Sweaty Koul, Lakshmipathi Khandrika, Randall B. Meacham, and Hari K. Koul. 2008. "Oxidative Stress Is Inherent in Prostate Cancer Cells and Is Required for Aggressive Phenotype." *Cancer Research*.

Mizutani, Kazunori et al. 2005. "Upregulation and Overexpression of DVL1, the Human Counterpart of the Drosophila Dishevelled Gene, in Prostate Cancer." *Tumori*.

Ono, Yosuke, Yukihiro Akao, Satoshi Mishima, Yoko Araki, and Yoshinori Nozawa. 2005. "Two Related Cinnamic Acid Derivatives from Brazilian Honey Bee Propolis, Baccharin and Drupanin, Induce Growth Inhibition in Allografted Sarcoma S-180 in Mice." *Biological & Pharmaceutical Bulletin*.

Le Page, C., I. H. Koumakpayi, M. Alam-Fahmy, A. M. Mes-Masson, and F. Saad. 2006. "Expression and Localisation of Akt-1, Akt-2 and Akt-3 Correlate with Clinical Outcome of Prostate Cancer Patients." *British Journal of Cancer*.

Rubio, Virginia, Ana I. García-Pérez, Angel Herráez, and José C. Diez. 2018. "Different Roles of Nrf2 and NFKB in the Antioxidant Imbalance Produced by Esculetin or Quercetin on NB4 Leukemia Cells." *Chemico-Biological Interactions*.

Sotgia, Federica, Ubaldo E. Martinez-Outschoorn, and Michael P. Lisanti. 2011. "Mitochondrial Oxidative Stress Drives Tumor Progression and Metastasis: Should We Use Antioxidants as a Key Component of Cancer Treatment and Prevention?" *BMC Medicine*.

Turkez, Hasan, Fatime Geyikoglu, Abdulgani Tatar, M. Sait Keles, and Ibrahim Kaplan. 2012. "The Effects of Some Boron Compounds against Heavy Metal Toxicity in Human Blood." *Experimental and Toxicologic Pathology*.

USE OF MUTANT P53 GENE TARGETED LEAD BORATE NANOPARTICLES IN CANCER TREATMENT AND PRODUCTION METHOD OF THESE NANOPARTICLES

Taha Bartu Hayal[1] , Berna Bülbül[2] , Fikrettin Şahin[1]

[1]Department of Genetics and Bioengineering, Yeditepe University, Istanbul, Turkey

(e-posta: bartu.hayal@yeditepe.edu.tr)

(e-posta: fsahin@yeditepe.edu.tr)

[2] Department of Chemistry, Balikesir University, Balikesir, Turkey

(e-posta: bernabulbul@balikesir.edu.tr)

ABSTRACT

Cancer is a complex and multistage disease that the whole world is suffering. Several mutations in tumor suppressor proteins are mostly responsible for tumorigenic development. Thus, determination of the mutations and developing a mutation targeted therapy is crucial in order to cure cancer. Moreover, since healthy cells do not have mutations in their tumor suppressor genes, mutation specific treatment is responsible for selective treatment without harming a healthy tissue in the body. In this current study, a novel borate nanoparticle was developed. The method of synthesizing nano-sized lead borates of the present study comprises the steps of producing a borate buffer solution by sodium hydroxide and boric acid, dissolving lead nitrate (and preferably PEG) in distilled water by stirring, mixing the borate buffer solution with the lead nitrate (and preferably PEG) solution, washing the resulting solution with distilled water and drying to remove the impurities. This multidisciplinary study also identified the selective effect of lead borate nanoparticles in cancer cell lines, in vitro. MTS (methyl tetrazolium salt) and quantitative polymerase chain reaction assays demonstrated the effect of lead borate nanoparticles is specific for p53 mutation cell line, T47D. Breast cancer cell line T47D has 580 C>T mutation which effects the activation of p53 tumor suppressor protein. However, lead borate nanoparticle treatment effectively killed T47D cell lines and did not affect any other cell lines that have no p53 mutations such as MCF7, A549 and healthy HaCat. Overall, synthesized lead borate nanoparticles were found to be effective in p53 mutated cell lines and showed a remarkable selective anti-cancer activity.

INTRODUCTION

Cancer is the general name of the diseases resulting from uncontrolled growth and division of the cells. While the cancerous cells can be formed in most tissues of the body, the cancerous cells that are formed can metastasize to different parts of the body by means of blood. Cancer has six basic hallmarks. These are; Synthesizing growth factors themselves, evading the growth inhibitory signals, finding other ways for survival to resist programmed cell death, having capability for unlimited proliferation, ability to produce new blood vessels (angiogenesis) for sustenance and invasion and metastasis to other tissues through blood vessels (Hanahan & Weinberg, 2000).

Eleven years after identification of these six hallmarks, an updated article was published by Hanahan and Weinberg in which they increased the number of cancer hallmarks to ten. The added four hallmarks are; Having irregular metabolic pathways, having instable genome open to mutations, avoiding immune system and tumor promoting inflammation (Hanahan & Weinberg, 2011).

These ten traits are the main cause of cancer-related deaths, and cancer is statistically the second most common cause of death after cardiovascular diseases. Billions of dollars are spent every year in order to find a cure for cancer, which is one of the issues that attract the most attention of the scientists

worldwide, and to treat patients. Although there are only 250 cancer drugs supported by NCI (National Cancer Institute), all of these drugs have 23 known side effects.

Nano technological products are about ten thousand times smaller in size than a cell and with this feature, they are similar to biological molecules such as receptors or some enzymes. Thanks to their small size, the nanoparticles can easily interact with many molecules within and/or outside of the cell. The nanoparticles, which are smaller than twenty nanometers, can easily come out of the blood vessels and easily move to any part of the body (EPR effect - enhanced permeability and retention), and this ease of access to any and all parts of the body has a great importance since it provides the potential to identify the cancer cells and delivering the treatment. However, the percentage of the EPR effect may decrease in some types of cancers due to changes in the permeability of the blood vessels (Fang, Nakamura, & Maeda, 2011). Therefore, identification of the cancerous cell is essential as a result of this ease of access. Otherwise the nanoparticles will also harm the healthy cells together with the cancerous ones. In this respect, designing nanoparticles suitable for the patient is critical.

METHODS

The Synthesis of Nano-sized Lead Borate

Lead borate nanoparticles were developed for use in the cancer treatment process. This novel synthesis method was occurred in room temperature. Briefly, sodium hydroxide and boric acid were mixed with each other in a stoichiometric ratio of 1:2 and dissolved in distilled water, and the borate buffer ($NaOH/HH_3BO_3$ buffer solution) have a pH value of 9 to 9.5 and having the ability to maintain the pH value of the reaction medium within this range was prepared. Lead nitrate (and preferably PEG (400 to 20000 Da)) was dissolved again in 200 ml of distilled water in a separate beaker in a stoichiometric ratio of 1:1.5. Lead nitrate (and preferably PEG) solution and borate buffer solution were stirred for 30 minutes at 2000 rpm under a mechanical stirrer. The obtained product was washed 4 times with distilled water and then dried at 60°C for 24 hours to remove the impurities. Final lead borate nanoparticles were found to be neither dissolved in water nor precipitated nanoparticles were observed to be floated in water.

Cytotoxicity Experiment

The effect of the prepared nanoparticles on cell viability was determined by using the MTS method given in the literature (Dogan et al., 2018). The molecules used in the product were prepared alone or in combination in the medium and applied on T47D (Breast Cancer), MCF7 (Breast Cancer), A549 (Lung Cancer) and Hacat (Human Keratinocyte) cells which were seeded on 96-well culture plates as 4000 cells per each well. Lead borate nanoparticles' toxicity was determined by measuring cell viability that was determined by using a method called MTS which measures mitochondrial dehydrogenase enzyme activity of the cells. The MTS substance added onto the cells together with the medium results in colored formazan crystals formation as an indicator of cell viability. The resulting color change was evaluated based on the absorbance measurement by using ELISA plate reader. The obtained results were analyzed.

Real Time Polymerase Chain Reaction

Real-time polymerase chain reaction assay is performed to observe the changes in the gene levels of the cells treated with lead borate nanoparticles. The primers were designed using Primer BLAST software (The National Center for Biotechnology= NCBI). Total RNAs were isolated from the cells on which gel combination was applied and cDNA was synthesized. The synthesized cDNAs were mixed with primers. 20µl of Maxima SYBR Green Mix and primers along with cDNA's were prepared and the expression levels of the genes were analyzed by using BIO-RAD real time PCR device.

RESULTS AND DISCUSSION

The effect of lead borate nanoparticle on cell viability was occurred via MTS assay which is one of the most relevant methods in cell viability measurements (Dogan et al., 2018). Results demonstrated no significant change in cell viability of health cell line HaCaT and breast cancer cell line MCF7 and lung cancer cell line A549 which all have wild type p53 gene. However, breast cancer cell line T47D has mutant p53 gene and a significant decrease in cell viability was observed depended on the dosage and the time. 0,5mM of lead borate nanoparticles treatment was found to be significant in terms of decreasing cell viability by 30% after 24 hours, 41% after two days. Moreover, 0.5mM of lead borate nanoparticles were observed to be responsible for decrease in viable cell amount after 72 hours (figure 1).

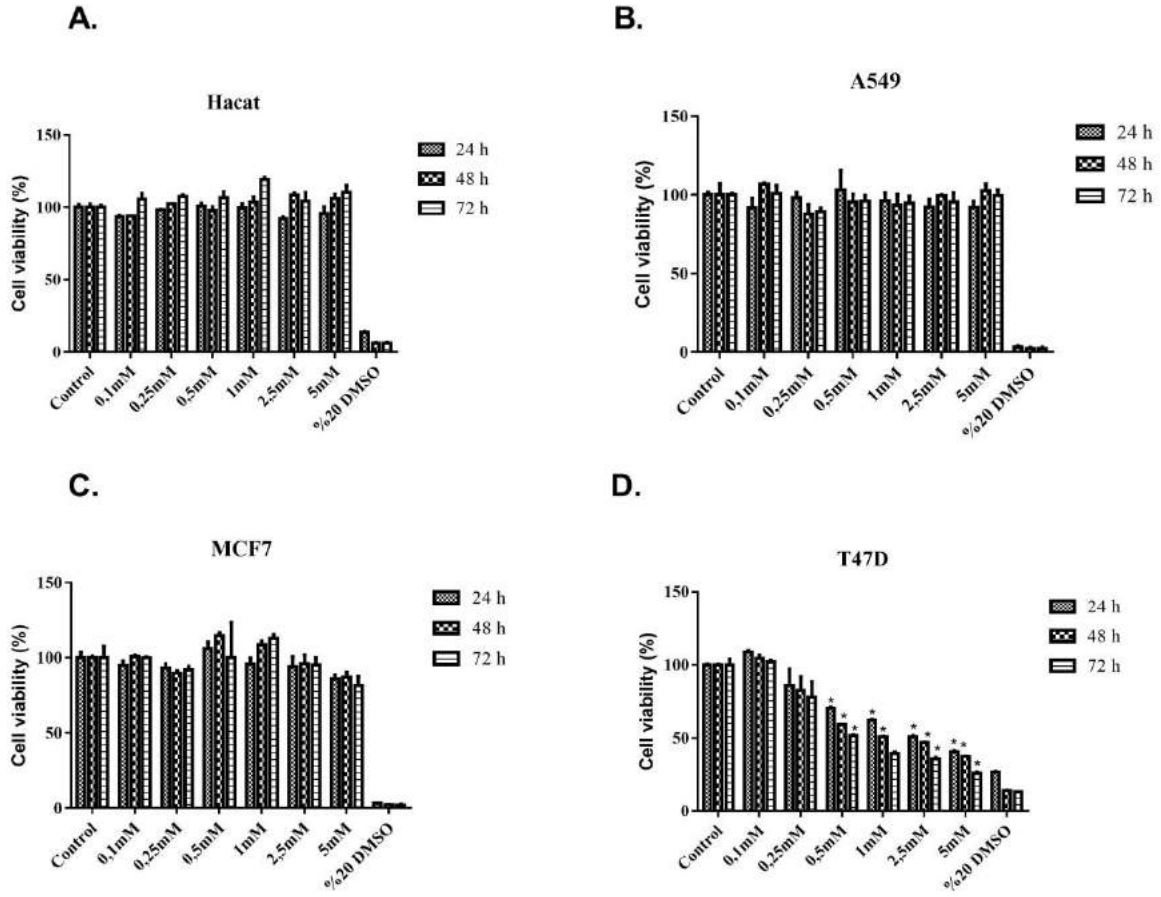


Figure 33. Cell viability assay of **A.** HaCat **B.** A549 **C.** MCF7 and **D.** T47D cell lines. In order to identify the difference in cell viabilities increased dose of lead borate nanoparticles were tested. *P<0.05. Notes: Results were analyzed by one-way ANOVA and Tukey's posttest.

Gene expression alterations posterior to lead borate nanoparticles treatment in p53 wild type (MCF7) and mutated (T47D) breast cancer cell lines was demonstrated with quantitative PCR. P53 gene expression level has been correlated with apoptotic profile of the cells (Chen, 2016). A significant increase in p53 gene was observed for T47D cell line after lead borate nanoparticle treatment (18 fold). Notwithstanding unchanged CASP7 (caspase 7) gene expression levels, BAX (Bcl-2-associated X protein) and other executioner caspase, CASP3 levels was found to be increased significantly (4 fold and 5 fold, respectively) which was also correlated with increase in apoptosis in literature (Jin et al., 2017; Salakou et al., 2007). Additionally, there was no significant increase was observed in apoptotic gene expressions in MCF7 cell line but surprisingly, a slight decrease in caspase 3 was observed (figure 2).

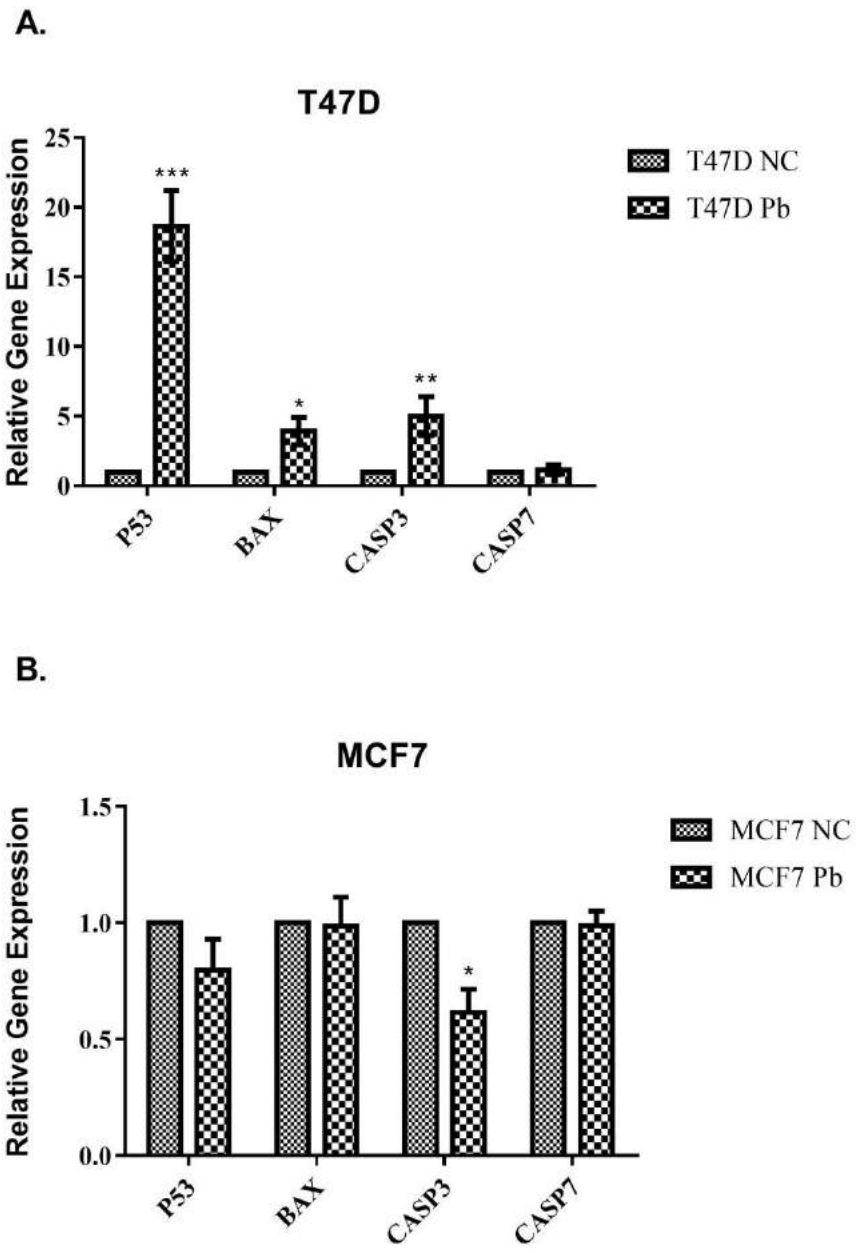


Figure 34. Effect of lead borate nanoparticles on gene expression profile of **A.** T47D and **B.** MCF cell lines. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001. Notes: Results were analyzed by one-way ANOVA and Tukey's posttest.

CONCLUSIONS

Apart from many other mutations, p53 mutation is the most common mutation in cancer all around the world. Targeted therapy is crucial since every chemotherapeutical agent has a potential to damage surrounding tissue. Overall data suggest that synthesized lead borate nanoparticles could be used as a p53 mutation targeted therapy regardless to harm surrounding tissue.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Oğuz Kaan Kırbaş and Batuhan Turhan Bozkurt for their precious help during experimental procedures.

REFERENCES

Chen, J. (2016). The Cell-Cycle Arrest and Apoptotic Functions of p53 in Tumor Initiation and Progression. Cold Spring Harb Perspect Med, 6(3), a026104. doi:10.1101/cshperspect.a026104

Dogan, A., Demirci, S., Telci, D., Canikyan, S., Kongur, M., Dede, B., & Sahin, F. (2018). Anticancer activity of Schiff base-Poloxamer P85 combination against kidney cancer. Int Urol Nephrol, 50(2), 247-255. doi:10.1007/s11255-017-1782-9

Fang, J., Nakamura, H., & Maeda, H. (2011). The EPR effect: Unique features of tumor blood vessels for drug delivery, factors involved, and limitations and augmentation of the effect. Adv Drug Deliv Rev, 63(3), 136-151. doi:10.1016/j.addr.2010.04.009

Hanahan, D., & Weinberg, R. A. (2000). The hallmarks of cancer. Cell, 100(1), 57-70.

Hanahan, D., & Weinberg, R. A. (2011). Hallmarks of cancer: the next generation. Cell, 144(5), 646-674. doi:10.1016/j.cell.2011.02.013

Jin, S. J., Yang, Y., Ma, L., Ma, B. H., Ren, L. P., Guo, L. C., . . . Cui, M. (2017). In vivo and in vitro induction of the apoptotic effects of oxysophoridine on colorectal cancer cells via the Bcl-2/Bax/caspase-3 signaling pathway. Oncol Lett, 14(6), 8000-8006. doi:10.3892/ol.2017.7227

Salakou, S., Kardamakis, D., Tsamandas, A. C., Zolota, V., Apostolakis, E., Tzelepi, V., . . . Dougenis, D. (2007). Increased Bax/Bcl-2 ratio up-regulates caspase-3 and increases apoptosis in the thymus of patients with myasthenia gravis. In Vivo, 21(1), 123-132.

Yeni sentez bor bileşiğinin FAK/ERK/NF-κB sinyal yolağının inhibisyonu aracılığıyla prostat kanseri hücrelerinde anti-karsinojenik etkisinin incelenmesi

Burcu Erbaykent Tepedelen[1]

[1]Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü(berbaykent@uludag.edu.tr)

ÖZET

Yaşla birlikte prostat kanseri oranının artmasından dolayı prostat kanseri dünya sağlık örgütü verileri ile gelişen ülkelerde ikinci önemli kanser türünü oluşturmaktadır. Günümüzde androjen-bağımsız tümörler için kabul edilebilir bir tedavi mevcut değildir. Hormon ablasyon tedavisine cevap veren erkeklerin çoğunda tümör yeniden oluşmakta ve ilerlemektedir. Fokal adezyon kinazın (FAK) aşırı ekspresyonu ise prostat kanseri de dahil olmak üzere birçok kanser türünde, tümör gelişimi ve/veya tümör fenotipinin korunması ile ilişkilidir. FAK; hücrelerin proliferasyonu, migrasyonu, invazyonu ve hayatta kalmaları için gerekli olan hücresel fonksiyonlarda önemli rol oynamaktadır. ERK ise hücre proliferasyonunun uyarılmasında merkezi bir rol oynarken, JNK hücreleri apoptozdan koruyarak prostat kanseri gelişimini uyarmaktadır. Bununla birlikte NF-κB ve ERK yolakları aracılığıyla anti-apoptotik yanıtların artışı için de FAK aktivasyonu gereklidir. Son yıllarda yapılan çalışmalar bor türevlerinin özellikle prostat için koruyucu ve terapötik etkileri konusunda umut verici sonuçlar vermiştir. Bu bağlamda yeni sentez bor bileşiğinin (M2) anti-karsinojenik ve anti-metastatik etkileri FAK/ERK/NF-κB sinyal yolağı ile araştırılmıştır. MTT analiz ile DU145 hücre proliferasyonun M2 varlığında inhibe olduğu belirlendikten sonra immünoblotlama ile FAK, ERK ½ ve JNK gibi hedef proteinlerin seviyesinin ve aktivasyonlarının doz-bağımlı olarak azaldığı gözlendi. Son olarak JC-1 boyaması ile M2'nin mitokondri membrane potansiyelini değiştirdiği saptandı. Elde edilen bulgular ile bor bileşiğinin anti-karsinojenik ve anti-metastatik etki gösterebileceği, özellikle FAK inhibisyonu aracılığıyla hücre yayılımını, hücre hareketini ve sağkalımını etkileyebileceği ve ERK/NF-κB inhibisyonu ile de apoptozu tetikleyebileceği düşünülmektedir. Sonuçlarımızın yeniden oluşum gösteren invazif karsinomlar gibi hastalıkların tedavisinde bor bileşiklerinin potansiyel terapötik aday olarak kullanımına olanak sağlayabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Prostat kanseri, metastaz, bor bileşiği, FAK, ERK, JNK

ABSTRACT

Prostate tumors are one of the major types of cancer because of the high incidence and mortality rates in developing countries. Currently, there is no acceptable treatment for androgen-independent tumors. In most men who respond to hormone ablation therapy, the tumor is relapse and progressing. Overexpression of focal adhesion kinase (FAK) is associated with tumor development and/or preservation of the tumor phenotype in several types of cancer, including prostate. FAK plays an important role in the cellular functions necessary for the proliferation, migration, invasion and survival of cells. ERK plays a central role in the induction of cell proliferation, while JNK stimulate prostate cancer by protecting cells from apoptosis. However, FAK activation is also required for upregulation of anti-apoptotic responses via NF-κB and ERK pathways. Recent studies have shown promising results about the protective and therapeutic effects of boron derivatives, especially for the prostate. In this context, anti-carcinogenic and anti-metastatic effects of new synthesis boron compound (M2) were investigated by the FAK/ERK/NF-κB signaling pathway. It was observed that

the level and activation of target proteins such as FAK, ERK ½ and JNK decreased dose-dependent manner via immunoblotting, after inhibiton of DU145 cell proliferation in the presence of M2 by MTT analysis. Finally, M2 was found to alter mitochondrial membrane potential through JC-1 staining. It is thought that the boron compound may have anti-carcinogenic and anti-metastatic effects, in particular boron compound has an effect on cell spreading, cell movement and survival by FAK inhibition and also may induce apoptosis by ERK/NF-κB inhibition. Eventually, it is suggested that our results may allow the use of boron compounds as a potential therapeutic candidate in the treatment of diseases such as invasive carcinomas with recurrence.

Keywords: Prostate cancer, metastasisi, boron compound, FAK, ERK, JNK

GİRİŞ

Prostat kanseri, dünyadaki erkeklerde ikinci en sık görülen ve ölüme yol açan kanser türüdür [1]. Bugün androjenler büyük ölçüde flutamid gibi farmasötik ajanlar ile inhibe edilmesine rağmen androjen yokluğu prostat kanseri ile mücadelede en etkili terapötik yaklaşım olarak kullanılmaktadır. Başlangıçta androjen yokluk terapisi tümör hücre proliferasyonunun azalmasına ve tümör boyutunun küçülmesine neden olmakta, daha sonra 2-3 yıl içerisinde yüksek derecede agresif ve androjen-bağımsız metastatik prostat kanserinin yeniden oluşmasına yol açmaktadır. Bu aşamadan sonra herhangi bir tedavi yöntemi bulunmamakta ve yeni stratejilerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [2-6].

Sindirim ve solunum sistemi yoluyla %100'e yakın bir oranda emilen bor, organizmaya alındıktan sonra borik asit ($B(OH)_2$) ve oldukça az bir kısmı borat anyonlarına ($B(OH)_4$) dönüşmekte ve bir homeostatik mekanizma ile kan ve dokularda oldukça sabit bir seviyede kalmakta ve bu homeostasis primer olarak böbrek tarafından ayarlanmaktadır [7-9]. Emilen bor bileşiklerinin 24 saat veya daha az sürede yarılanıp birkaç gün içinde % 90'dan fazlasının hızlı bir şekilde üriner yolla atıldığı kanıtlanmıştır. Aynı şekilde günlük alınan bor miktarının idrarda % 85'inin temsil edildiği hesaplanmıştır [7,9]. Dolayısıyla uzun yıllar yüksek bor etkisinde kalan bireylerin vücudunda bor birikimi gerçekleşmemektedir. Borun, hücre sinyalizasyon sistemini etkilemesi ya da birçok biyokimyasal süreçte rol oynayan bir olayın oluşumunu ve/veya aktivitesini etkilemesi aracılığıyla farklı etkiler gösterdiği düşünülmektedir [8]. Borun biyokimyasal olarak esansiyelliği ise borik asitten kaynaklanmaktadır [10,11]. Son yıllarda özellikle bazı kanser türleri için koruyucu ve tedavi edici etkileri üzerinde gerek epidemiyolojik gerekse hayvan ve laboratuvar çalışmalarından ümit verici sonuçlar ortaya çıkmaktadır ve bu çalışmalar borun hücresel fonksiyonlarına ek olarak anti-kanserojen bir özelliğe de sahip olduğunu göstermiştir [12,13].

FAK (Fokal Adezyon Kinaz) aşırı ekspresyonu tümör gelişimi ve tümör fenotipinin korunması ile ilişkilidir ve FAK integrin-aracılıklı sinyal yolağında esansiyel bir rol oynamaktadır; hücre göçünde, anjiyogenezde ve enflamasyon/yara iyileşmesinde önemli görevleri bulunmaktadır [2, 8, 14]. Fosforilasyon reaksiyonları aracılığıyla FAK'daki konformasyonel değişiklikler apoptozu baskılayan ve hücre göçünü uyaran hücre içi ve dışı yanıtların oluşmasına yol açmaktadır [8]. Peptit büyüme faktörleri ve sitokinlerin hücre büyümesi ve sağkalımı üzerine olan etkileri MAPK (mitojenle aktifleştirilen protein kinaz) sinyal iletim yolağına bağlıdır. MAPK sinyal yolağının ise prostat biyolojisinde ve malign transformasyonda oldukça önemli rolleri olduğu birçok çalışmada gösterilmiştir [15, 16, 17]. Ek olarak prostat adenokarsinomlarında ERK (hücredışı regüle kinaz) seviyelerinin arttığı ve aktif ERK'in fokal adezyonlarda lokalize olduğu rapor edilmiştir [18, 19]. Dolayısıyla ERK-MAPK aracılığıyla FAK sinyalinin kanser hücrelerinin büyümeyi sürdürebilmesi için gerekli olduğu düşünülmektedir [2].

Barranco ve Eckhert'in ilk çalışmalarında, borik asitin DU145 prostat kanseri hücre hattının büyümesini tamamen inhibe ettiğini göstermişlerdir [10]. Daha sonra Carper ve ark.ları 1mM borik asitin DU145 hücrelerinin büyümesini belirgin bir biçimde ve LNCaP hücrelerinin büyümesini ise

kısmen inhibe ettiğini göstermişlerdir [20]. Diğer bir çalışmada borik asit ile birlikte DU145 hücrelerinde adhezyon, migrasyon ve invazyon kapasitesinin azaldığı, F-aktin değişiklikleri nedeni ile metastatik potansiyelin azaldığı ve siklin ve MAPK proteinlerinin (siklin E-A-B1-D1-C, p21 ve p-MEK) ekspresyonlarındaki değişiklik ile de proliferatif kapasitenin azaldığı bulgulanmıştır [21]. Son olarak borik asit uygulaması sonucunda FAK fosforilasyonundaki 4 kat azalma ile birlikte kaspaz 3 aktivitesinin artması kanser hücrelerinde apoptotik aktivitenin arttığını işaret etmektedir [8, 22].

Bu bağlamda yeni sentez bor bileşiğinin (M2) anti-karsinojenik ve anti-metastatik etkileri FAK/ERK/NF-κB sinyal yolağı ile araştırılmıştır. İlk olarak MTT sitotoksisite analizleri ile bor bileşiği M2'nin IC_{50} değeri ve DU145 hücre proliferasyonunu azalttığı belirlendi. İmmunoblotlama ve RT-PCR ile hem tranlasyonel hem de transkripsiyonel olarak FAK, Src ve Paksilin seviyelerindeki değişiklikler belirlendi. Aynı zamanda ERK1/2 ve JNK/SAPK aktivasyonlarının da M2 varlığında inhibe olduğu gözlendi. Son olarak JC-1 boyaması ile M2'nin mitokondri membran potansiyelini değiştirdiği ve apoptozu indükleyebileceği belirlendi. Elde edilen bulgular ile bor bileşiğinin anti-karsinojenik ve anti-metastatik etki gösterebileceği, özellikle FAK inhibisyonu aracılığıyla hücre yayılımını, hücre hareketini ve sağkalımını etkileyebileceği ve ERK/NF-κB inhibisyonu ile de apoptozu tetikleyebileceği düşünülmektedir. Sonuçlarımızın yeniden oluşum gösteren invazif karsinomlar gibi hastalıkların tedavisinde bor bileşiklerinin potansiyel terapötik aday olarak kullanımına olanak sağlayabileceği düşünülmektedir.

YÖNTEMLER

Hücre Kültürü

Bu çalışma androjen-bağımsız prostat kanseri beyin metastazı DU145 hücre hattı kullanılarak gerçekleştirildi. Hücreler, %5-10 fötal dana serumu-FBS (Sigma, USA), 100 IU/mL penisilin ve 1µg/mL streptomisin içeren DMEF-12 (İnvitrogen, USA) besi ortamında, 37^0C'de %5 CO_2'li ortamlarda çoğaltıldı. Hücreler testlerde kullanılıncaya kadar %10 DMSO içeren serum içerisinde, -86^0C derin dondurucuda ve/veya -196^0C'de sıvı azot içerisinde dondurularak saklandı.

Sitotoksisite Analizleri (MTT)

Sitotoksisite analizleri için kolorimetrik bir yöntem olan MTT (3- [4,5- dimethylthiazol- 2- yl]- 2,5- diphenyl- tetrazolium bromide) oluşumu ölçüldü. Bu amaçla DU145 hücrelerine 24, 48 ve 72 saat süreyle 10-50-100-200-300-400-500 µM konsantrasyonlarda bor bileşiği M2 uygulandı. Hücre çoğalması; steril olarak PBS tamponunda hazırlanan 5mg/mL MTT stok solüsyonun, kullanımdan az önce 1:10 oranında üretme ortamı ile dilüe edilip, 0,5mg/ml oranında hücreler üzerine eklenmesi ile saptandı. 37^0C'de %5 CO_2'li inkübatörde 4 saat süreli inkübasyonun ardından MTT içeren ortam atılıp, oluşan mavi formazan kristallerinin 200µL %100 DMSO içerisinde çözülmesi sağlandı. Oluşan mavi formazan miktarı 570-690 referans aralıklarında mikroplaka okuyucu kullanılarak ölçüldü. % Hücre canlılığı, madde uygulanan hücrelerin absorbansı / kontrol hücrelerinin absorbansı olarak hesaplandı. Sonuçlar Mikrosoft Excel (XP) ve GraphPad yazılımı aracılığıyla grafiksel olarak değerlendirildi, her bir maddenin IC_{50} değeri (hücre proliferasyonunun %50 oranında inhibe eden konsantrasyon değeri) hesaplandı.

İmmünoblotlama

İmmünoblotlama denemesi için DU145 hücreleri 48 saat süreyle 200µM M2 uygulaması sonrası proteazom inhibitor kokteyli içeren RIPA tampon çözeltisi (50 mM Tris-HCl pH 7.5 içinde 150 mM NaCl, %1 Triton X-100, %0.5 sodyum deoksikolat, %0.1 SDS) ile lizatlanmıştır. Hücre lizatlarının protein konsantrasyonları BCA Protein Assay kiti (PIERCE, Rockford, IL, USA) ile tayin edildikten sonra eşit konsantrasyonda protein içeren örnekler SDS-PAGE uygulaması için jellere yüklendi. Örnekler, elektroforezi takiben jelden PVDF membrana (Millipore, Bedford, MA, USA) transfer edildi. Immünoblotlama anti-FAK, anti-pFAK$^{(Tyr397)}$, anti-paxillin, anti-Src, anti-p-SAPK/JNK

(Thr183/Tyr185), anti-JNK, anti-pERK1/2 ve anti-ERK1/2 (Cell Signaling, Danvers, Massachusetts, USA) ve yükleme kontrolü olarak anti-aktin (Sigma Aldrich, USA) antikorları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçların görüntülenmesi için ECL substrat kiti (BioRAD, USA) üretici talimatına uygun olarak kullanıldı. Kemilüminesan ışık oluşumu Fusion-FX7 görüntüleme sistemi (Vilber Lourmat, France) ile incelendi.

QRT-PCR ile Hedef Genlerin Transkripsiyonel Regülasyonun Belirlenmesi

FAK, Src ve paksilin hedef genlerininin bor bileşiğin (M2) aracılıklı transkripsiyonel regülasyonlarını incelemek ve hedef gen regülasyonuna ilişkin kantitatif veriler elde etmek amacıyla QRT-PCR metodolojisinden yararlanıldı. 48 saat süreyle 200µM M2 uygulamasından sonra DU145 hücrelerinden RNA izolasyonları yapılarak (Biorad-Aurum Total RNA Mini Kit) cDNA çevirimleri (Biorad-iScript cDNA Sentez Kiti) gerçekleştirildi, Elde edilen cDNA'lar PCR reaksiyonlarında kalıp olarak kullanıldı ve amplifikasyonun sonunda gen ekspresyonunda meydana gelen değişikliklerinin miktarını (kat cinsinden) belirlemek amacıyla GAPDH ve β-aktin referans genleri kullanılarak relatif kantitasyon analizleri gerçekleştirildi.

JC-1 İmmünoflöresan Görüntülemesi

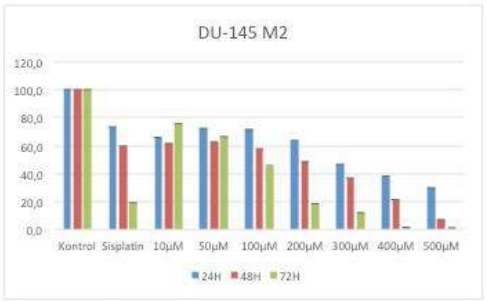
Hücreler, içlerinde lamel bulunan kültür kaplarına 3 ml ortam içerisinde % 50-60 yoğunlukta olacak şekilde pasajlandı ve 37°C'de %5 CO_2'li inkübatörde 24 saat inkübe edildi. 48 saat süreyle 200µM M2 uygulamasının bitiminde hücre ortamları uzaklaştırılarak, lameller üzerine 1/400 dilüsyonda 50µl hacimde hücre ortamı içerisinde hazırlanan JC-1 boyası eklenerek parafilm ile kapatıldı. Ardından hücreler 37 °C'de 30 dk inkübasyona bırakıldı. Hücrelerin üzerinde bulunduğu lameller doğrudan ters çevrilerek lam üzerine kapatıldı ve floresan mikroskobu ile inceleme yapıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

M2'nin Hücre Proliferasyonuna Etkisi

Yeni sentez bor bileşiği M2'nin DU145 hücre hattındaki anti-proliferatif etkisi MTT sitotoksisite analizi ile değerlendirildi. Sitotoksisite denemeleri en az 3 defa tekrar edildi ve GraphPad yazılımı aracılığıyla tüm maddelerin IC_{50} değerleri belirlendi. Analiz sonucunda M2'nin hücre çoğalmasını azaltarak anti-proliferatif etki gösterdiği ve IC_{50} değeri 100-150µM arasında değiştiği belirlendi.

A



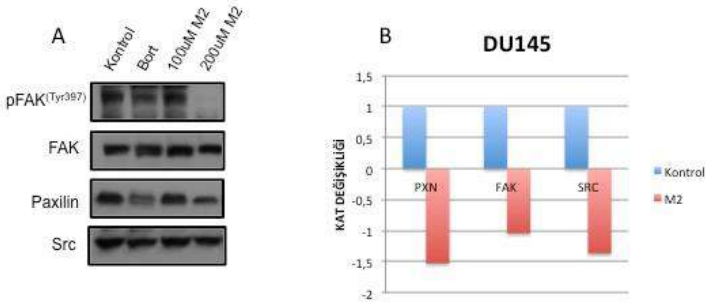
B

	DU-145		
IC_{50} (µM)	24sa.	48sa.	72sa.
M2	239	114,1	59,56

Şekil 1: DU145 hücre hattında M2 uygulamasının zaman ve konsantrasyona bağlı A. hücre canlılığı üzerindeki etkisi, B. IC_{50} değerleri

M2'nin FAK Sinyaline Etkisi

Western-blot uygulaması ile M2'nin sırasıyla DU145 hücre hattında FAK yolağındaki etkinliği sorgulanmaya çalışıldı. Bu amaç doğrultusunda DU145 hücrelerine 48 saat süreyle 100-200µM M2 uygulaması yapılarak protein izolasyonları gerçekleştirildi ve SDS-PAGE jellerinde yürütüldü. Pozitif kontrol olarak 20ng/ml konsantrasyonda bortezomib kullanıldı. Bununla birlikte aynı zamanda hücrelerden RNA izolasyonları ve cDNA çevrimleri yapılarak bu proteinleri kodlayan genlerin transkripsiyonel regülasyonları da incelendi.

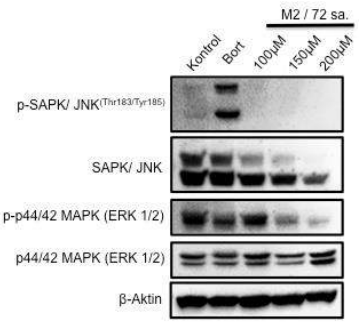


Şekil 2: A. DU145 hücrelerine 48 saat süreyle 100, 200µM konsantrasyonda M2 uygulaması sonucu gözlenen FAK yolağı ile ilgili proteinlerin ekspresyon seviyelerindeki değişimler. β-aktin yükleme kontrolü olarak kullanılmıştır. **B.** DU145 hücrelerine 48 saat süreyle 200µM M2 uygulaması sonucunda hedef genlerin kat cinsinden elde edilen ekspresyon değişiklikleri. Y ekseni kat cinsinden artış/azalışları, x ekseni genleri göstermektedir.

Fokal Adhezyon Kinaz büyüme faktörü reseptörleri veya integrinler sayesinde aktive olmaktadır. FAK'ın sürekli aktivasyonu ise transformasyon, tümör büyümesi, motilite, invazyon ve anjiyogeneze yol açmaktadır. Paksilin ve Src ise FAK'ın en önemli etkileşim ortaklarıdır ve bu yolağın aktivasyonu için gereklidir. DU145 hücrelerinde elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde M2 uygulaması ile birlikte doz-bağımlı olarak FAK protein seviyesi ile birlikte fosforilasyon seviyesinin de azaldığı gözlendi. Aynı zamanda Paksilin ve Src protein seviyelerinin de kontrole göre azaldıkları belirlendi. RT-PCR analizleri sonucunda 2 katın üzerinde bir değişiklik gözlenmemiş olmasına rağmen, tüm hedef genlerin transkripsiyonel olarak aşağı regüle oldukları ve western sonuçları ile uyum gösterdikleri belirlendi.

M2'nin ERK/JNK Sinyaline Etkisi

FAK ile ERK sinyal yolağı arasında bir etkileşim olduğu ve prostat kanseri hücrelerinde FAK fosfarilasyonunun ERK aktivasyonu ile regüle edildiği rapor edilmiştir (bm4). Bu nedenle DU145 hücrelerine 48 saat süreyle 100-150-200µM M2 uygulaması yapılarak ERK1/2 ile SAPK/JNK'nın total protein seviyeleri ve fosforilasyon durumları immonublotlama ile incelenmiştir.

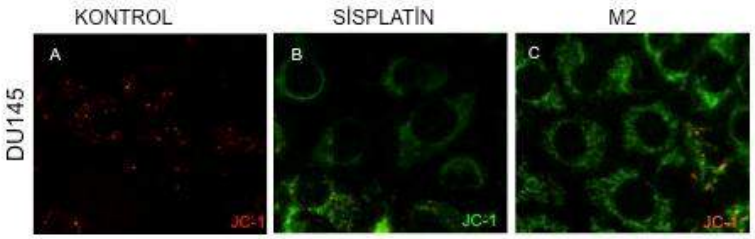


Şekil 3: DU145 hücrelerine 48 süreyle 100, 150, 200µM konsantrasyonda M2 uygulaması sonucu JNK, ve ERKseviyelerindeki değişimler. β-aktin yükleme kontrolü olarak kullanılmıştır.

Şekil 3'de görüldüğü üzere DU145 hücrelerinde M2 uygulamasının total ERK ½ ve JNK seviyelerini ve aynı zamanda fosforilasyon durumlarını azalttığı belirlendi. FAK aktivitesinin bozulmasıyla ilişkili olarak bor bileşiği varlığında ERK aktivasyonunun da azaldığı ve bu şekilde hücre proliferasyonunun ve sağ kalımının azalmasıyla birlikte apoptotik yanıtların da oluşabileceği sonucuna varıldı.

M2'nin Mitokondri Membran Potansiyeline Etkisi

Apoptoz aktivasyonu esnasında mitokondriyal transmembran potansiyeli kaybedilmekte ve bu nedenle mitokondri fonksiyonu apoptoz indikatörü olarak kullanılmaktadır. JC-1 lipofilik katyonik bir boyadır ve seçici olarak mitokondri içerisine girerek membran potansiyelinin artışı ile birlikte yeşilden kırmızıya doğru renk değiştirmektedir. Yüksek mitokondriyal membran potansiyeline sahip olan sağlıklı hücrelerde JC-1, J-agregatlarını oluşturarak kırmızı floresan vermektedir. Diğer yandan düşük membran potansiyeline sahip olan apoptotik ya da sağlıksız hücrelerde ise JC-1 monomerik formda kalmakta ve sadece yeşil floresan vermektedir. Dolayısıyla M2'nin mitokondriyal membran potansiyeli değişimine bir etkisi olup olmadığı JC-1 boyası kullanılarak floresan mikroskobunda analizlenmiştir.



Şekil 4: DU145 hücrelerinde 48 saat süreyle pozitif kontrol olarak sisplatin ve M2 uygulamasının mitokondriyal membran potansiyeli değişimine olan etkisinin JC-1 boyaması ile immünofloresan olarak görüntülenmesi. **A.** Madde uygulanmamış DU145 kontrol hücreleri **B.** Sisplatin uygulanmış DU145 hücreleri **C.** Sırasıyla 200µM M2 uygulanmış DU145 hücreleri. JC-1 agregatları ALEXA 594 (kırmızı) kanalında, JC-1 monomeri FITC kanalında görüntülenmiştir. Bütün imajlar aynı büyütme ve aynı pozlama ayarlarında çekilmiştir.

SONUÇLAR

Fokal Adhezyon Kinaz büyüme faktörü reseptörleri veya integrinler sayesinde aktive olmaktadır. FAK'ın sürekli aktivasyonu ise transformasyon, tümör büyümesi, motilite, invazyon ve anjiyogeneze yol açmaktadır [23-24]. ERK ise hücre proliferasyonunun uyarılmasında merkezi bir rol oynamakta ve ERK fosforilasyonu artmış hücre proliferasyonu, sağkalım, anjiyogenez, motilite ve invaziflik gibi biyolojik yanıtlar ile sonuçlanmaktadır [2]. JNK ise hücreleri apoptozdan koruyarak prostat kanseri gelişimini uyarmasının yanı sıra hücre adezyonu, invazyonu ve migrasyonu üzerine de etkileri bulunmaktadır [25-26]. Dahası hem ERK hem de JNK NFκB sinyal yolağı üzerinden anti-apoptotik proteinlerin salınmasına yol açarak hücrelerin sağ kalımına aracılık etmektedir [27-29].

Bu bilgiler ışığında yeni sentez bor bileşiği M2'nin FAK, ERK ½ ve JNK seviyelerini ve aktivasyonları doz bağımlı olarak azaltması nedeniyle DU145 prostat kanseri hücrelerinde anti-proliferatif etkinin yanı sıra hücre invazyonu ve migrasyonunu da azaltabileceği düşünülmektedir. M2 varlığında mitokondri membran potansiyelinin değişmesi nedeniyle hücrelerde apoptozun tetiklenebileceği ve özellikle NFκB aktivasyonu engellenerek hücre sağkalımının azalabileceği sonucuna varılmıştır. Sonuçlarımızın yeniden oluşum gösteren invazif karsinomlar gibi hastalıkların tedavisinde bor bileşiklerinin potansiyel terapötik aday olarak kullanımına olanak sağlayabileceği düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Prof. Dr. Mehmet Korkmaz'ın (Celal Bayar Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Biyoloji Bölümü) labarotuvar olanaklarından yararlanılarak gerçekleştirilmiş ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'ndan alınan hibelerle (TÜBİTAK 113S700) desteklenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Siegel R, Naishadham D, Jemal A. Cancer statistics. CA Cancer J Clin, 62:10-29, 2012.
2. Johnson T.R., Khandrika L., Kumar B., Venezia S., Koul S., Chandhoke R., Maroni P., Donohue R., Meacham R.B., Koul H.K. Focal Adhesion Kinase Controls Aggressive Phenotype of Androgen-Independent Prostate Cancer; Mol Cancer Res. 6(10), 2008.
3. Voutsadakis I.A, Papandreou C.N. The ubiquitin-proteasome system in prostate cancer and its transition to castration resistance. Urologic Oncology: Seminars and Original Investigations 30, 752–761, 2012.
4. Huggins, C., Endocrine-induced regression of cancers. Science 156, 1050-1054, 1967.
5. Dehm S.M., Tindall D.J. Molecular regulation of androgen action in prostate cancer. J Cell Biochem. 99:333-44, 2006.
6. Kohli M, Tindall D.J. New developments in the medical management of prostate cancer. Mayo Clin Proc. 85:77-86, 2010.
7. Korkmaz, M. Uzgoren, E. Bakirdere, S. Aydın, F. Ataman, O.Y. Effects of Dietary Boron on Cervical Cytopathology and on Micronucleus Frequency in Exfoliated Buccal Cells. Environ Toxicol. 22, 17–25, 2007.
8. Nielsen, F.H., Meacham, S.L. Growing Evidence for Human Health Benefits of Boron. Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine, 1-12, 2011.
9. Bakirdere, S. Örenay, S. Korkmaz, M. Effect of Boron on Human Health. The Open Mineral Processing Journal, 3, 54-59, 2010.
10. Barranco, W.T., Eckhert, C.D. Boric acid inhibits human prostate cancer cell proliferation. Cancer Lett, 216, 21-26, 2004.
11. Scorei, R.I., Rotaru, P. Calcium Fructoborate-Potential Anti-inflammatory Agent. Biol Trace Elem Res. 143, 1223–1238, 2011.
12. Korkmaz, M. Boron: Environmental Exposure and Human Health. Encyclopedia of Environmental Health. ed: Nriagu, JO. Burlington: Elsevier, 442–445, 2011.
13. Barranco, W.T., Hudak, P.F., Eckhert, C.D. Evaluation of ecological and in vitro effects of boron on prostate cancer risk (United States). Cancer Causes Control. 18, 71-77, 2007.
14. Meacham, S., Karakas, S., Wallace, A., Altun, F. Boron in Human Health: Evidence for Dietary Recommendations and Public Policies. *The Open Mineral Processing Journal. 3,* 36-53 1874-8414, 2010.
15. Maroni P.D., Koul S., Meacham R., Koul H. Mitogen activated protein kinase signal transduction pathways in the prostate. Cell Commun Signal 2:5, 2004.
16. Uzgare A.R., Kaplan P.J., Greenberg N.M. Differential expression and/or activation of P38MAPK, erk1/2, and jnk during the initiation and progression of prostate cancer. Prostate 55:128 – 39, 2003.
17. Davis R.J. The mitogen-activated protein kinase signal transduction pathway. J Biol Chem 268:14553 – 56, 1993.
18. Price D.T., Rocca G.D., Guo C., Ballo M.S., Schwinn D.A, Luttrell L.M. Activation of extracellular signal-regulated kinase in human prostate cancer. J Urol 162:1537 – 42, 1999.
19. Vomastek T., Iwanicki M.P, Schaeffer H.J, Tarcsafalvi A., Parsons J.T, Weber MJ. RACK 1 targets the extracellular signal-regulated kinase/mitogen-activated protein kinase pathway to link integrin engagement with focal adhesion disassembly and cell motility. Mol Cell Biol 27:8296 – 305, 2007.
20. Carper, S.W., Hall, C., Meacham, S.L. Boric acid and phenyl boric acid induce apoptosis in prostate cancer cell lines. Cell Biol Toxicol, 24, S30, 2007.
21. Barranco, W.T. Eckhert, C.D. Cellular changes in boric acid-treated DU-145 prostate cancer cells. British Journal of Cancer, 94, 884 – 890, 2006.
22. Meacham, S., What Do We Know about Boron in Relation to Human Health? IV. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir-TURKEY, pp:533-46, 2009.

23. Figel S., Gelman I.H. Focal adhesion kinase controls prostate cancer progression via intrinsic kinase and scaffolding functions. Anticancer Agents Med Chem. 11(7):607-16, 2011.
24. Johnson T.R, Khandrika L., Kumar B., Venezia S., Koul S., Chandhoke R., Maroni P, Donohue
25. Rodrıguez-Berriguete G, Benito Fraile B., Mart´ınez-Onsurbe P., Olmedilla G., Paniagua R., Royuela M. MAP Kinases and Prostate Cancer Journal of Signal Transduction, doi:10.1155/2012/169170, 2012.
26. G. T. Kwon, H. J. Cho, W. Y. Chung, K. K. Park, A. Moon, and J. H. Y. Park. Isoliquiritigenin inhibits migration and invasion of prostate cancer cells: possible mediation by decreased JNK/AP-1 signaling. Journal of Nutritional Biochemistry, vol. 20, no. 9, pp. 663–676, 2009.
27. C. S. Chien, K. H. Shen, J. S. Huang, S. C. Ko, and Y. W. Shih. Antimetastatic potential of fisetin involvesinactivation of the PI3K/Akt and JNK signaling pathways with downregulation of MMP-2/9 expressions in prostate cancer PC-3 cells. Molecular and Cellular Biochemistry, vol. 333, no. 1-2, pp. 169–180, 2010.
28. Y. Zhu, C. Culmsee, S. Klumpp, and J. Krieglstein. Neuroprotection by transforming growth factor-β1 involves activation of nuclear factor-κB through phosphatidylinositol- 3-OH kinase/Akt and mitogen-activated protein kinaseextracellular- signal regulated kinase1,2 signaling pathways. Neuroscience, vol. 123, no. 4, pp. 897–906, 2004.
29. L. F. Chu, W. T. Wang, V. K. Ghanta, C. H. Lin, Y. Y. Chiang, and C. M. Hsueh. Ischemic brain cell-derived conditioned medium protects astrocytes against ischemia through GDNF/ERK/NF-κB signaling pathway. Brain Research, vol. 1239, pp. 24–35, 2008.

Günlük Alınan Borun Sperm Profiline Etkisi

Mehmet Korkmaz[1]

[1]Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Biyoloji AD. 45030MANİSA

(mehmet.korkmaz@cbu.edu.tr)

ÖZET

1980 yılından beri eser element olarak tanımlanan bor, 1996 yılında epidemiyolojik verilerin eksikliği de dikkate alınarak Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından "insan sağlığı için olası temel elementler" sınıfına alınmıştır. Son yıllarda artan epidemiyolojik çalışmaların ışığında, temel elementler sınıfına alınması yönündeki düşünceleri güçlendirmiştir. Diğer taraftan, günümüzden yirmi yıl öncesine dayanan deney hayvanlarına (Sıçan, fare ve köpek) düşük ve yüksek doz seviyelerinde bor uygulamalarının sonucu sperm oluşumunda inhibisyon ve testis toksisitesi ile ilişkilendirilmiştir. Ancak o zamandan günümüze kadar yapılan gerek epidemiyolojik yönden gerekse mesleki alanda yapılan araştırmalar bu sonuçları desteklememiştir. Son veriler Dünya Sağlık Örgütü tarafından insanlar için günlük tüketim güvenlik aralığı olarak önerilen 1-13 mg/kg bor alımının sperm profiline olumsuz bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

ABSTRACT

Effects of Daily Boron Intake On Sperm Profiles

Boron, which had been defined as a trace element since 1980, was taken into the "Probable essential elements for Human Health" category by World Health Organization (WHO) in 1996, under consideration of lack of epidemiological datas. In the light of the epidemiological researches carried out in the last two decades, it has strengthened the idea of taking into the essential elements class. On the other hand, boron intake was associated with inhibition of sperm formation and testicular toxicity according to the results of low and high dose boron treatment to experimental animals (Rat, mouse and dog) dating back to 20 years,. However, both epidemiological and occupational researches have not supported these results since then. Recent data have shown that there is no negative effects of boron on sperm profile when daily intake amount is during 1-13 mg/kg safty range, which is recommended by WHO.

GİRİŞ

1980 yılından beri eser element olarak tanımlanan bor, 1996 yılında epidemiyolojik verilerin eksikliği de dikkate alınarak Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından "insan sağlığı için olası temel elementler" sınıfına alınmıştır. Son yıllarda artan epidemiyolojik çalışımların ışığında Deney hayvanlarında ve kısıtlı epidemiyolojik çalışmalarda bor mineralinin birçok yararlı etkileri gösterilmiştir. Kemik metabolizması açısından önemli olan vitamin D, kalsiyum ve magnezyum ile ilişkisinin yanında

steroid hormon mekanizmasını etkilediği ve menapoz sonrası kadınlarda antioksidan etkileri saptanabilmiş birkaç örnektir. Son yıllarda özellikle bazı kanser türleri üzerinde koruyucu, klinik kullanıma sunulan formlarının sonuçları değerlendirildiğinde gerek epidemiyolojik gerekse hayvan ve laboratuvar çalışmalarından memnuniyet verici sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan, bundan yirmi yıl öncesinde, bazı bor bileşiklerinin yüksek dozlarda deney hayvanlarına uygulanması sonucu erkek üreme sistemlerinde görülen olumsuz etkilerde bu bileşiklerle ilişkilendirilmiştir. Bu bulgular ister istemez borla temasta insanların konumunu gündeme getirmiştir. Başlangıçta epidemiyolojik verilerin eksikliği gündeme getirilerek, yukarıda verilen hayvan verileri ile üreme sistemi üzerine toksik etkisi açısından risk değerlendirme çalışmaları yapılmış ve hayvanlardan elde edilen toksikolojik değerler insan risk değerlendirmesine uyarlanmasıyla potansiyel olarak riskli olabileceği ileri sürülmüştür. Bu bulgulara karşın, Şaylı ve arkadaşlarının (1998 -2001) bor madeni çevresinde yapmış olduğu aile ağacı çalışmaları sonucunda, hem bor ile doğrudan temasla çalışan hem de dolaylı olarak bor alanlarının yakınında ya da üzerinde oturan insanlarda bor bileşikleriyle temasın evlilik ve çocuk edinme bakımından cinsel performansı olumsuz etkilemediği sonucuna ulaşmıştır. Şaylı ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmalara rağmen değişik otoritelerin konu üzerindeki şüphelerini ortadan kaldırmaya yetmemiştir (European Commission, 2004). Özellikle bor sahalarında yapılan çalışmalarda günlük bor alımının belirlemeden yapılması, beraberinde özellikle sperm profilinin ortaya konmamış olması nedeniyle oluşan kaygılar giderilememiştir. Bu bağlamda sorunun çözümü için Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) tarafıma 2005 yılında güdümlü proje davetinde bulunmuş, oluşturduğum araştırma grubumuz ile 12 Mayıs 2005- 12 Mayıs 2007 tarihleri arasında ilgili proje tamamlanmıştır. Ülkemizde bor sahalarında yaşayanların sperm profillerinde olumsuz etkilerin görülmediği sonuçlara bu tarih aralığında ulaşılmış olmasına karşın dünya literatüründe sonuçlarımızı destekleyecek yeterli veri olmadığından saygın uluslararası dergilerde yayımlanmasında güçlüklerle karşılaşılmıştır. Nihayet 2007 yılından sonra bu alanda farklı araştırıcıların sonuçları da bizim verileri desteklediği ortaya çıkmaya başlayınca 2010 yılında, SCI kapsamında uluslararası tanınmış bir dergide verilerimiz kabul almıştır. Bu sunumda bu alanda yayımladığımız bizim ve bizim dışımızdaki grupların araştırma sonuçlarının bir değerlendirmesi yapılacaktır.

YÖNTEMLER VE BULGULAR

A-Deney Hayvanlarından Elde Edilen Bazı Veriler

Ku ve arkadaşları 1993-1994, hayvanlarda yapılan yüksek dozdaki borla ilgili araştırmalarda, ana toksik etkinin üreme sistemini etkilediği bildirilmiştir. Bor, sıçanlarda, farelerde ve köpeklerde küçülmüş testislere erkek üreme kanalında spesifik olumsuz etkilere neden olduğu, üreme hücrelerinin yokluğu veya kaybı ile birlikte küçülmüş testisler dahil, sperm yapımının inhibisyonu,

dejenerasyonun atrofiye eşlik ettiği saptanmıştır. Ağızdan tatbik edilen 0, 3000, 4500, 6000 ve 9000 ppm (0, 26, 38, 52 ve 68 mg B / kg / gün) sıçanlarında 9 hafta boyunca lezyon gelişimi ve farklı bor konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi karşılaştırmak için. Sperm üretiminin 3000 ve 4500 ppm dozlarında inhibe edildiğini, 6000 ve 9000 ppm dozlarının atrofiye neden olduğunu bulmuşlardır. Testis dokusunda ortalama 5.6 µg/g bor konsantrasyonunun sperm üretimini inhibe ettiği, 11.9 µg/g düzeyinin atrofiye yol açtığı bildirildi. Bu çalışma için "Olumsuz Etkilerin Görülmediği Düzey" (NOAEL) 26 mg B / kg / gün olarak bildirilmiştir.

B-Bor Madeni Sahaları ve Bor İşçilerinden Elde Edilen Epidemiyolojik Veriler

Bor- infertilite ilişkisi üzerine dünyada ciddi epidemiyolojik verilerin Şaylı ve arkadaşlarınca 1998-2001 yılları arasında dünya literatürüne kazandırıldığını görüyoruz. Özetle, Proband yöntemi kullanılarak, Bor madeni sahasında, İki köyün sakinlerinde, içme suyunda yüksek oranda bor bulunan sakinlerin (biri 8,5 ila 29 mg B / L ve diğerinin ise 2,05 ile 2,5 mg B / L) karşılaştırılmasıyla yüksek bor alımı ve doğurganlık arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Ek olarak, tipik düşük bor seviyesine sahip üç yakın köyle (0,03 ila 0,40 mg B / L). Tüm bölgelerde yaşayan ailelerin üreme tarihçeleri, eşleri ve eşlerinin aile soyağaçları hakkında bilgi sağlayabilen evli yetişkinleri (eşi olarak adlandırılanlar) tanımlayarak karşılaştırarak gözlemlediği bir çalışma yapılmıştır. Yüksek borlu köylerde, 1068 aileyi içeren 159 üç kuşak çocuk, düşük borlu köylerde 610 aileyi içeren 154 üç kuşak tür tespit edilmiştir. Yüksek borlu bölgede, evliliklerin% 96'sı en az bir çocuk sahibi; primer kısırlık, düşük borlu bölge için sırasıyla% 96 ve% 2.62 ile karşılaştırıldığında% 2.34 olarak hesaplanmıştır. Bölgeler arasında veya bölgeler içindeki köyler arasında doğurganlık açısından önemli bir fark görülmemiştir. Doğurganlık rakamları, Türkiye'nin diğer bölgelerinde bulunan doğurganlık ölçütlerinden farklı değildi. Çalışılan yüksek borlu içme suyunda üreme üzerine borla ilişkili bir etkinin bulunmadığı sonucuna varmışlardır. Şaylı, Bu sonuçları irdeleyen ve destekleyen birkaç çalışma daha yapılmış sonuçta bor alımı ile infertilite arasında bağlantı bulamamıştır.

Scialli ve arkadaşları 2009 yılında, Bor- erkek infertilitesi üzerine daha önceki yıllarda Çin'de gerçekleştirilen bir çok araştırmayı derleyerek değerlendirme çalışması yapmışlardır. Sonuç olarak, borun laboratuar hayvanlarında erkek üremesini olumsuz etkilediği gösterilmiş olmasına rağmen, yüksek oranda maruz kalan işçilerde borla ilişkilendirilebilen erkek üreme sistemine etkileri hakkında net bir kanıt bulamamışlardır.

Korkmaz ve arkadaşları 2010 yılında, Bor madenciliği alanında yaşayan erkeklerde semen kalitesindeki olası değişiklikler incelemiştir. Bor grubundaki denekler idrar analiziyle belirlenen şekilde ortalama 6,5 mg / gün borla maruz kalmıştır. Bor grubu tarafından elde edilen sonuçlar, aynı coğrafi bölgede ancak bor bölgesinden uzakta yaşayan kontrol grubu için elde edilen sonuçlarla

karşılaştırılmışlardır; ortalama maruziyet seviyesi bu grup için 1.4 mg / gün olarak saptamışlardır. Sperm örnekleri Dünya Sağlık Örgütü kriterlerine göre analiz etmişlerdir. Çalışma bölgesindeki çeşitli yerlerden elde edilen su örneklerinde bor seviyeleri belirlenmişlerdir. Bor grubundaki deneklerin yaşadığı bor madenciliği alanlarında su örnekleri 1.4-6.5 mg / L arasında bor içermekteyken, deneklerin bulunduğu bölgeden elde edilen su örnekleri için değerler <0.01 mg / L olarak kontrol grubunda bulmuşlardır. Bor grubundaki deneklerden elde edilen sperm örneklerinde herhangi bir negatif etki bulamamışlardır.

Robbins ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada, bor işçileri ve iki karşılaştırmalı çalışan grubdan (n = 192) üç ay boyunca bor maruziyet / doz ölçümlerini toplamışlar ve bor ve semen parametreleri arasındaki korelasyonları araştırmışlardır. Kan borunun ortalama bor işçilerine göre 499.2 ppb, yüksek ve düşük çevresel bor bölgelerine sahip işçiler için 96.1 ve 47.9 ppb ortalaması alınmış (p <0.0001). Boru seminal sıvıda konsantre etmişlerdir. Kan veya idrar boru ile semen parametreleri arasında anlamlı ilişki bulamamışlardır. Hayvan toksikolojisi çalışmasında yayınlanan olumsuz etkileri gözleyememişlerdir.

Duydu ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları araştırmada, Bandırma'da bulunan bir borik asit üretim tesisinde aşırı maruz kalma koşullarında bor maruziyetini değerlendirmek için yapmışlardır. Düşük ve yüksek maruz kalma gruplarının ortalama kan bor konsantrasyonları sırasıyla 72.94 ± 15.43 (48.46–99.91) ve 223.89 ± 60.49 (152.82–454.02) ng/g saptamışlardır. Sonuç olarakborik asit ve sodyum boratlar günlük yaşamda insanlar için üremeye toksik olarak kabul edilmemesi gerektiğini bildirmişlerdir.

SONUÇ

Bugüne kadar insanlarda, düşük doz seviyeleri ve 1-13 mg/günlük DSÖ' nün güvenlik aralığındaki dozlarda, gerek doğal bor bileşikleri gerekse senetetik bor bileşiklerinin infertilite ile ilgisi saptanamamıştır.

TEŞEKKÜR

Desteklerinden dolayı, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsüne teşekkür ederim.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Devirian AT., Volpe LS., The Phsysiological Effect of Dietary Boron. *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr*. 43-2 219-231,2003

Basaran N, Duydu Y, Bolt HM Reproductive toxicity in boron exposed workers in Bandirma, Turkey. J Trace Elem Med Biol 26(2–3):165–167, 2012

Korkmaz, M., Uzgören, E.,Karadağ N., Başkurt S., Çolak A., Şaylı B.S., Bor Minerali Çevresinde Yaşayan Kadınların Doğurganlık Özelliklerinin İncelenmesi, *I.Ulusal Bor Çalıştayı,* Ankara, 28–29 Nisan s. 423-427, 2005

Korkmaz, M., Şaylı, U., Şaylı, B.S:, Bakırdere, S., Titretir, S., Ataman, O.Y., Keskin, S., Estimation of human daily boron exposure in a boron-rich area***, British Journal of Nutrition,*** 98, 571–575, 2007

Korkmaz M., Yenigun M., Bakırdere S., Ataman O.Y., Keskin S., et al., Effects of chronic boron exposure on semen profile, Biol. Trace Elem. Res. 143, 738–750, 2011

Korkmaz M., Boron: Environmental Exposure and Human Health. In: Nriagu JO (ed.) *Encyclopedia of Environmental Health***,** volume 1, pp. 442–445 Burlington: Elsevier, 2011

Ku WW., Chapin R.E., Mechanism of the testicular toxicity of boric acid in rats.In vivo and in vitro studies. *Environmental Health Perspectives*. 102(Suppl 7): 99 -105, 1994

Ku WW., Shih L.M., Chapin R.E., The effects of boric acid (BA) on testicular cells in culture. *Reproductive Toxicology*. 7: 321 – 331, 1993

Robbins WA, Xun L, Jia J, Kennedy N, Elashoff DA, Ping L., Chronic boron exposure and human semen parameters. Reprod Toxicol 29:184–190, 2010

Scialli AR, Bonde JP, Brüske-Hohlfeld I, Culver BD, Li Y, Sullivan FM An overview of male reproductive studies of boron with an emphasis on studies of highly exposed Chinese workers. Reprod Toxicol 29:10–24, 2010

Saylı BS., Tuccar E., Elhan AH.,. An assessment of fertility in boron-exposed Turkish subpopulations, *Reprod. Toxicol*, 12-3, 297-304, 1998

Şaylı BS., An Assessment of Fertility in Boron-Exposed Turkish Subpopulations 2: Evidence that Boron has no Effect on Human Reproduction, *Biological Trace Element Research*, No. 66, 409-422, 1998

Şaylı BS., An Assessment of Fertility in Boron-Exposed Turkish Subpopulations 3: Evaluation of Fertility among Sibs and in 'Borate Families' *Biological Trace Element Research*, No. 81, 255-267, 2001

HADRONTERAPİDE BOR VE KARBON DEMETİNİN SU FANTOMUNDAKİ ENERJİ DAĞILIMLARININ KARŞILAŞTIRILMASI

Fatih EKİNCİ[1], Mustafa Hicabi BÖLÜKDEMİR[2]

[1]Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 06500 Ankara TÜRKİYE (fatih.ekinci@hotmail.com.tr)

[2]Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06500 Ankara TÜRKİYE (hicabi@gazi.edu.tr)

ÖZET

Ağır yüklü paracıkların hedefle etkileşiminde Coulomb çarpışmaları çok sayıda küçük açısal sapmalara sebep olur. Bu sapmalar da çoklu saçılmalara ve Lineer Enerji Transferi (LET) profilinde yanal genişlemeye sebep olduğundan hadron demetinin menzili düz bir doğru olmaktan çıkar. Kritik yapılara yakın tümörlerin tedavisinde, yanal sapmaların önemi daha da artmaktadır. Dünya genelinde hadronterapide en çok kullanılan ağır yüklü parçacıklar proton ve karbondur. Ancak protonun yanal saçılmasının karbona göre çok olması kritik dokulara yakın tümörlerin tedavisinde sorun oluşturmaktadır. Karbona göre atom ağırlığının az olmasından dolayı aynı enerjide daha fazla menzil değerine sahip olması ve karbona yakın yanal saçılma değerine sahip olmasından dolayı Borun kullanılması daha caziptir. Bu çalışmada 1-2 GeV enerji aralığında karbon ve bor demetinin su fantomundaki Bragg piki ve yanal saçılması TRIM kodu kullanılarak Monte Carlo simülasyonu ile hesaplanmıştır ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bor, karbona göre aynı enerjide ortalama % 139 daha fazla menzil değerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu fark enerji arttıkça (1 GeV'de fark 1,08 cm iken 2 GeV'de 3,4 cm) artmıştır. Yanal saçılmada karbonun ortalama % 37 daha az saçıldığı görülmüştür. Fakat farkın ortalama 0,12-0,41 mm seviyelerinde kalmasından dolayı ihmal edilebilir seviyede olduğu görülmüştür. Tüm bu sonuçlar doğrultusunda hadronterapide borun kullanılmasının daha uygun olduğu görülmüştür.

GİRİŞ

Hadron terapi, iyonize radyasyon kullanılarak uygulanan dış demet radyoterapisinin bir çeşididir. Hızlandırıcıdan elde edilen proton veya karbon gibi parçacıklar tümör üzerine gönderilir. Proton veya karbonların ağır yüklü parçacık (A≥1) olmaları dokuda saçılmaları azaltır. Hedefe gelen proton veya karbon demeti fazla saçılmaya uğramadan enerjisinin büyük kısmını tümör üzerinde bırakması sağlanır, böylece sağlam doku çok zarar görmez (Martin, 2013). Ağır yüklü parçacıklar, hedeflenen hacimde LET'i biriktirmek ve çevredeki sağlıklı dokulardaki LET'i en aza indirmek açısından radyoterapide avantaj sağlamaktadır (Khan, 2010). Parçacıkların madde ile etkileşimine enerji, kütle, momentum ve yük özelliklerinin katkısı vardır. Çeşitli soğurma ve saçılma etkileşimleri ortamın atom veya moleküllerinin uyarılmasına veya iyonizasyona neden olur (Martin, 2013).

Ağır yüklü iyonlar, doku boyunca ilerlerken duracağı ana kadar yavaşlar ve enerjisini aşamalı olarak kaybeder. Yüklü bir parçacık ortama girdiğinde enerjisini yaklaşık olarak hızının karesiyle ters orantılı olacak şekilde ortama aktarır. Bu nedenle parçacık yavaşlarken ortamdaki atomların

iyonizasyon olasılığı da artar ve iyonizasyon olaylarının maksimum olduğu derinliğe maksimum LET aktarılmış olur. Tüm bu enerji kaybı Bragg eğrisi ile gösterilir (Bragg, 1905; Brown, 2004; Lomax, 2009;Vachani, 2012).

Karbonun tedavide kullanımı ise 1975 yılında, Bevalac'ın Lawrence Berkeley Laboratuvarı'na (LBL) kurulmasıyla birlikte, ağır iyon ışınlarının klinik potansiyeli üzerine daha kapsamlı bir araştırma yapması ile başladı (Castro, 1980). 1984 yılında LBL'deki ilk başarılara cevap olarak, Japonya, Ulusal Radyoloji Bilimleri Enstitüsü'nde (NIRS) tıbbi kullanım için ilk ağır iyon tesisini inşa etmeye başlamıştır. Chiba'daki Ağır İyon Medikal Hızlandırıcı (HIMAC) 1993'te tamamlandı ve Haziran 1994'te başlayan karbon radyoterapisinde klinik denemeler yapıldı. 1997'de de Almanya'daki GSI Karbon İyon Radyoterapi Tesisi faaliyete geçti (Ebner, 2006).

Monte Carlo (MC) yöntemi analitik çözümün zor olduğu matematik problemlerinin çözümü için geliştirilmiş istatistiksel bir benzetim tekniğidir. Bu teknik üzerinde geliştirilen benzetim sistemleri parçacık etkileşimlerini tanımlayan niceliklerin belli olasılık dağılımlarına sahip olduğu varsayımından yola çıkarak, madde içinde yol alan her parçacığın izlerini birer birer takip eder. Birçok parçacık için akı, enerji kaybı ve soğurulan LET gibi nicelikler kaydedilir ve bu dağılımlar için ortalama değerler hesaplanır (Foster ve ark., 1982).

MC tekniği kullanılarak geliştirilen TRIM (TRansport of Ions in Matter) simülasyon programı, iyonların hedef içindeki tüm etkileşmelerini hesaplayabilir. İyonların cinsi, enerjisi, hedef fantom türü ve şekli, hesaplanmak istenen parametre, parçacık ve olasılık sayısı TRIM ekranından girilebilir. Program tüm hesaplama alanlarını kaydeder ve gerektiğinde görüntüleyebilir. TRIM, hedef hasarı, saçılma, iyonizasyon ve fonon üretimi gibi iyonların enerji kayıp süreçleri ile ilgili bütün kinetik olayları ve iyonların 3B'li dağılımını hesaplayabilmektedir. Hedefteki tüm hedef atom kaskadelerini ayrıntılı olarak takip edilebilir. Programlar, herhangi bir zamanda kesintiye uğrayabilecekleri ve daha sonra tekrar başlayabilecekleri şekilde yapılmıştır. Hesaplama alanları kaydedilebilir ve gerektiğinde görüntüle bilmektedir (SRIM, 2013).

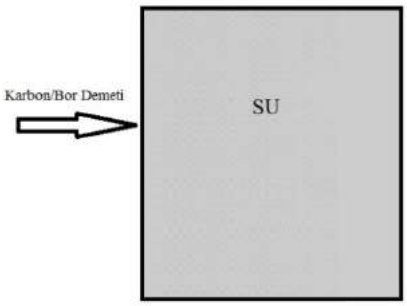
Ağır yüklü parçacıklar hedef içinde düz bir doğrultuda ilerlemezler. İyonizasyon ve atomik boyuta çarpışmalar sebebiyle doğrultularında sapmalar oluşur. Yanal saçılma hedef içinde her bir iyonun doğrultusundan saçılma miktarının bir ölçüsüdür. Yanal saçılma en fazla Bragg piki noktasında oluşmaktadır (Winterbon, 1975; SRIM, 2013). Bu kavram Hadron terapide kritik dokulara yakın tümör tedavisinde hangi parçacığın kullanılması gerektiğini belirlemekte önemli olabilir.

Bu çalışmada, 1,6, 2,4 ve 3,0 GeV enerjili karbon demetlerinin sudaki Bragg eğrileri TRIM Monte Carlo kodu kullanılarak elde edilmiş ve literatürle karşılaştırılmıştır. Sonuçların literatürle uyumlu olduğu görüldükten sonra 1,0-2,0 GeV enerji aralığında karbon ve bor demetlerinin su fantomundaki Bragg piki ve yanal saçılması hesaplanarak sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

YÖNTEMLER

Bu çalışmada, Monte Carlo TRIM kodu (SRIM, 2013) kullanılarak 1,0-2,0 GeV enerjili karbon ve bor demetinin Bragg eğrisi hesaplanarak, Bragg pik konumu ve genliği ve yanal saçılma değerleri elde edilmiştir. Sonuç olarak her iki demetin Bragg eğrisi ve yanal saçılma sonuçları kıyaslanmıştır.

Hesaplamalarda istatistiksel sapmalar kabul edilebilir oranda olacak biçimde karbon ve bor sayısı içeren demet hedefe gönderilmiştir. Hesaplamalarda tasarlanan modellemede Şekil 1'de gösterildiği üzere sadece su fantomu şematiği kullanılmıştır.

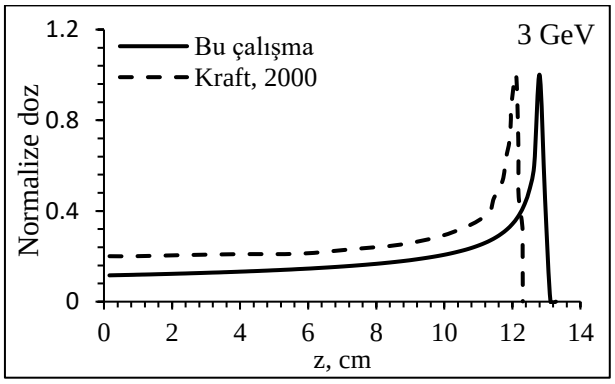


Şekil 1: Su fantom şematiği

Bu çalışmada yapılan hesaplamaların doğruluğunu test etmek için 1,6, 2,4 ve 3,0 GeV enerjili karbonların su fantomu içindeki Bragg eğrileri literatürde yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır (Tablo 1-Şekil 2). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda farkın kayda değer olmadığı ve yaklaşık olarak medikal alanda kabul edilebilir sınırların (≤%5) içerisinde olduğu görülmüştür. Kabul edilir farkın üstündeki farklılıkları ise inhomojenite etkileri ve Monte Carlo tabanlı olasılıklar göz önüne aldığımız da bu farklar kabul edilebilir sınırlar içerisindedir.

Tablo 1. Su fantomda farklı enerjili karbonların Bragg eğrilerinin karşılaştırılması

Energy (GeV)	Bragg piki konumu (cm)	% Fark	Literatür
1,6	**4,3**	-	**Bu çalışma**
	4,0	7,0	Kanai, 1997
2,4	**8,8**	-	**Bu çalışma**
	8,6	2,3	Lechner, 2010
3,0	**12,8**	-	**Bu çalışma**
	12,1	5,5	Kraft, 2000



Şekil 2: Su fantomda 3,0 GeV'lik karbonların Bragg eğrilerinin karşılaştırılması

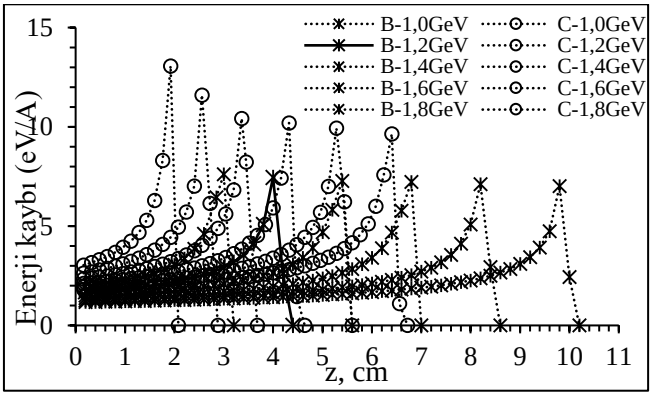
BULGULAR VE TARTIŞMA

Karbon ve bor demetlerinin su fantomdaki Bragg eğrilerine (Tablo 2) bakılırsa aynı enerjide bor demetleri daha fazla menzile sahiptir. İki parçacık için Bragg piki konumları arasındaki farkın 1,0-2,0 GeV enerji aralığında enerji artıkça (Tablo 2) % 56-177'ye kadar uzandığı görülmüştür. Girişteki

LET'i ve Bragg platoları bor demetinde karbondan daha düşüktür. tümöre maksimum LET'in verildiği Bragg piki genliğinde karbon % 27-42 arasında daha fazla LET aktarmıştır. Enerji artıkça Bragg platosunda harcanan enerjinin daha fazla olması Bragg pikinin azalmasına neden olmuştur. Enerji (1,0-2,0 GeV) ile birlikte menzilin artışı Bragg piki genliğini karbon demetinde % 26 (≈3,4318 eV/A) azaltırken bor demetinde % 8 (≈0,5924 eV/A) oranında kalmıştır. Girişteki LET'in enerji artıkça (1,0→2,0 GeV) karbon demetinde % 41 ((≈3,0347→1,8034 eV/A) bor demetinde ise % 12 (≈1,9506→1,7173) oranında azalmıştır. Şekil 3'de bu azalış görsel olarak verilmiştir.

Tablo 2. Karbon ve bor demetlerinin Bragg piki konumları, pik genlikleri ve yüzde farkları

Enerji	**Karbon**		**Bor**		% Fark	
(GeV)	Bragg pik (cm)	Pik genliği (eV/A)	Bragg pik (cm)	Pik genliği (eV/A)	B.P	P.G
1,0	1,92	13,06660	3,0	7,60794	56	42
1,2	2,56	11,60100	4,0	7,45156	75	36
1,4	3,36	10,42060	5,4	7,27795	106	30
1,6	4,32	10,19670	6,8	7,21880	129	29
1,8	5,28	9,92910	8,2	7,11431	152	28
2,0	6,40	9,63480	9,8	7,01556	177	27
				Ortalama % Fark	139	32

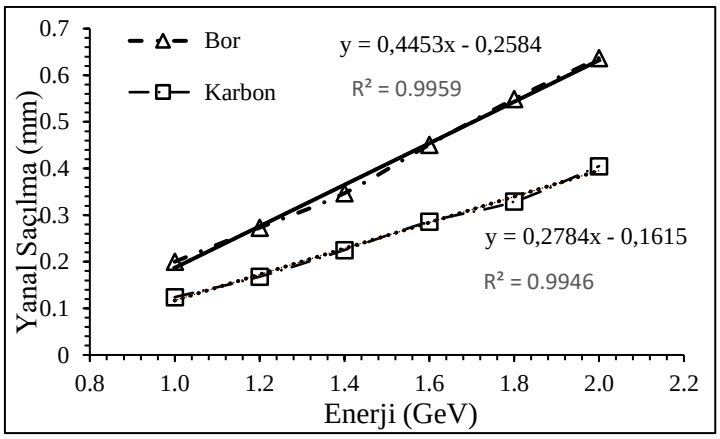


Şekil 3: Karbon ve bor demetlerinin Bragg eğrilerinin karşılaştırılması

Yanal saçılma (Tablo 3) karbonda 0,124-0,405 mm borda ise 0,200-0,637 mm olarak gerçekleşmiştir. Enerji artıkça (1,0→2,0 GeV) yanal saçılma karbon demetinde 0,281 mm (% 227) bor demetinde ise 0,437 mm (% 219) kadar artmıştır. Enerjinin artışı başka bir değişle menzilin artışı yanal saçılmayı artırmıştır. Karbon ve bor demetlerinin arasındaki yanal saçılma Şekil 4'de görüldüğü üzere 1,0 GeV enerjideki farkı 0,076 mm (%38) iken 2,0 GeV enerjide ise 0,232 mm (%36) kadar uzanmıştır. Yanal saçılmada bor demeti daha keskin (y=0,4453x-0,2584) gerçekleşmiştir (Şekil 4).

Tablo 3. Karbon ve bor demetlerinin yanal saçılma(mm) ve farkları

Enerji (GeV)	Karbon	Bor	mm, fark	% fark
1,0 GeV	0,124	0,200	0,076	38,0
1,2 GeV	0,168	0,273	0,105	38,5
1,4 GeV	0,225	0,347	0,122	35,4
1,6 GeV	0,286	0,451	0,165	36,6
1,8 GeV	0,329	0,549	0,220	40,1
2,0 GeV	0,405	0,637	0,232	36,4
		Ortalama fark	0,153	37,4



Şekil 4: Karbon ve bor demetinin sudaki yanal saçılmasının enerjiye göre değişimi

SONUÇLAR

Bu çalışma sonucunda 1,0-2,0 GeV enerji aralığında bor demetinin karbon demetiyle karşılaştırıldığında bor demetinin ortalama % 139 oranında daha fazla menzile sahip olduğu görülmüştür. Başka bir deyişle daha az enerji ile daha fazla menzile sahip olmasından dolayı bor demeti daha avantajlıdır. Karbon demetinin Bragg piki genliği bor demetinden ortalama % 32 fazladır. Karbon demetinin Bragg piki genliğinin bordan büyük olması tümöre daha fazla enerji aktarması bakımından avantajlı görülse de menzildeki büyük farka rağmen LET'teki fark daha azdır. Demet enerjilerinden bağımsız olarak (1,0→2,0 GeV) girişte karbon demetinin enerji aktarımı bordan yaklaşık % 35 daha büyüktür. Yanal saçılmada ise bor karbondan 0,153 mm daha fazla saçılmıştır. Enerji artıkça (1,0→2,0 GeV) karbon demeti %227 (0,281 mm) bor demeti ise % 219 (0,437 mm) kadar daha fazla saçılmaktadır. 1,8GeV'likkarbon ile 1,4GeV'lik bor yaklaşık aynı menzile (~5,3cm) sahiptir, fakat Bor demeti karbona göre % 5 daha fazla yanal saçılma değerine sahiptir. Hızlandırıcılarda enerji arttıkça yönetiminin zor olması göz önüne alındığında, yanal saçılmadaki %5'lik farkın çok önemli olmadığı düşünülebilir, demet kontrolü ve menzil düşünülerek borun tercih edilebileceği söylenebilir.

TEŞEKKÜR

Bor elementinin hadron terapide önemini bizlere aktaran ve bu hesaplamalara bilgisi ve teşviki ile yardımcı olan hocamız Prof. Dr. A. Güneş TANIR'a sonsuz teşekkürlerimizi sunarız.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Martin E.J (2013). "Radyasyon ve Radyasyondan Korunma Fiziği", Tanır A.G., Bölükdemir H.M.,Koç K., Palme Yayıncılık, Ankara, 182-425. Winterbon, B., A.E.C.L. Reports #4829(1972)., #4832(1972). ve especially CRNL-1817. (1978). "Available from the Chalk River Nuclear Laboratory", Chalk River, Ontorio, Canada, KOJ-IJO. Vachani, C. (2012). Proton Therapy: The Basics. oncolink.org/treatment/article.cfm. Erişim Tarihi: 15.05.2017. SRIM. (2018). Ziegler, J.F., http://www.srim.org/. Son Erişim Tarihi: 01.09.2018. Kanai T., Furusawa Y., Fukutsu K., Itsukaichi H., Eguchi-Kasait K. and Ohara H. (1997). Irradiation of Mixed Beam and Design of Spread-Out Bragg Peak for Heavy-Ion Radiotherap. Radıatıon Research 147, 78-85. Kraft G. (2000). Tumortherapy with ion beams. Nuclear Instrumerts and Metods in Physics Research A 454, 1-10. Lechner, A., Ivanchenko, V.N. ve Knobloch, J. (2010). "Validation of recent Geant4 physics models for application in carbon ion therapy", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 268, Issue 14, P:2343-2354.

Magnetic Nanocomposites of Boron for Biomedical Applications

Okan Icten[1], Birgul Karan[1]

Hacettepe University ([1]okanicten@hacettepe.edu.tr; [2]bkaran@hacettepe.edu.tr)

ABSTRACT

Magnetic nanocomposites of boron with iron oxide nanoparticles (IONs) and surface-functionalized magnetic boron nanoparticles conjugated with organic and inorganic biocompatible groups are presented with potential applications in fluorescence imaging, magnetic resonance imaging/diagnosis (bone-tissue repair and targeted MRI), B- and Gd-Neutron Capture Therapy.

INTRODUCTION

Magnetic nanocomposites have a wide range of applications in engineering, environmental and biomedical fields due to their inherent magnetic, electrical, electrochemical and optical properties [1]. IONs are particularly used in the synthesis of magnetic nanocomposites because of their favorable magnetic properties, low toxicity and high chemical stability [2]. IONs are generally coated with organic or inorganic materials (e.g. boric acid and vitamin C, dopamine, polyethylene glycol, folic acid, gadolinium borate and silica) to achieve better stability, biocompatibility, solubility in biological media and extra functionality [3].

Boron has a physiological and therapeutic significance and boron-containing compounds possess anti-tumor, anti-inflammatory, anti-coagulant and antineoplastic properties with stimulating effects on bone formation [4]. Additionally, boron-containing compounds have been used in Boron Neutron Capture Therapy (BNCT). BNCT is a selective and non-invasive type of cancer therapy based on the nuclear reaction between ^{10}B isotope and thermal neutrons. High energy α and ^{7}Li particles produced with reaction of ^{10}B and thermal neutrons destroy the surrounding cancer cells Recently, BNCT agents have been combined with Gd including compounds for effective therapy and simultaneous Magnetic Resonance Imaging (MRI) possibility during NCT. Additionally, ^{157}Gd is other NCT agent instead of ^{10}B due to its highest neutron cross section (65 times larger than boron). In the GdNCT, internal conversion (IC) electrons and Auger-Coster-Kronig (ACK) electrons formed by the reaction thermal neutrons and ^{157}Gd nucleus are most effective to kill cancer cells. Figure 1 shows the reactions and principles of BNCT and GdNCT. In order to use Gd and B isotopes in the NCT together, the optimal ratio of ^{157}Gd to ^{10}B should be at least 3 [5].

On the other hand, the combination of boron or boron compounds with IONs can further help site-specific concentration by magnetic targeting thus providing multifunctional roles in fluorescence imaging, magnetic resonance imaging/diagnosis (bone-tissue repair and targeted MRI) and B- and Gd-Neutron Capture Therapy (GdNCT)

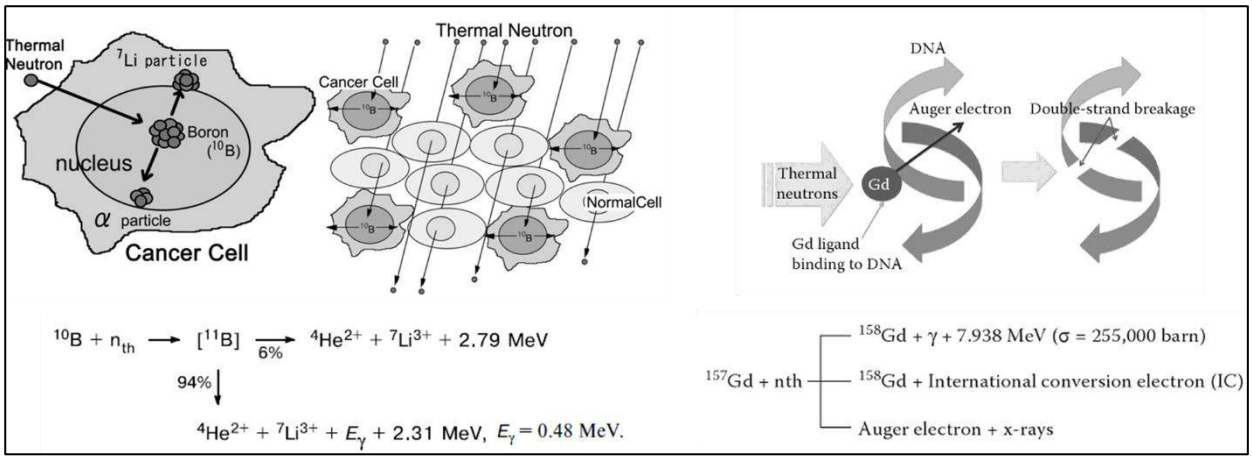


Figure 1: The principles of BNCT (left) and GdNCT (right)

Herein we review our studies on the magnetic boron nanoparticles, the magnetic nanocomposites of boron with organic (Vitamin C) and inorganic (Gadolinium Borate) groups and also surface-functionalized magnetic Boron nanoparticles for biomedical applications.

METHODS

Surface-functionalized magnetic boron nanoparticles: Undecylenic acid and dopamine functionalized boron nanoparticles were prepared by ball-milling of commercial boron particles in an anhydrous organic solvent (hexane) [6].

Magnetic nanocomposites of boron and Vitamin C: The nanocomposites were prepared via functionalization of PEGylated Fe_3O_4 with a Vitamin C-borate complex in a core-shell manner [7].

Gadolinium borate and iron oxide bioconjugates: The nanocomposites were prepared hydrothermally from magnetite, borax/boric acid and a Gd^{3+} salt. Bioconjugation processes were performed with citric acid or fluorescein isothiocyanate-doped silica, followed by the treatment with folic acid [8,9].

RESULTS AND DISCUSSION

Surface-functionalized magnetic boron nanoparticles: Undecylenic acid and dopamine functionalization were confirmed with FT-IR, TGA, SEM and TEM analyses. Analytical studies on the final product verified the formation of an amorphous Fe-B alloy nanoparticles functionalized with biomolecules. Alloying with the stainless steel ball milling material during mechanochemical activation proved to be an alternative route to introduce magnetic properties to the nanomaterials, while functionalization with biomolecules provided biocompatible surfaces for bioconjugation.

Magnetic nanocomposites of boron and vitamin C: Nanocomposites were characterized by chemical analysis, XRD, FT-IR, TGA, TEM and magnetic measurements. Combining strong anti-oxidant, radical scavenging and anti-cancer properties of ascorbic acid, with the known beneficial physiologic effects of boron, provided a biocompatible, nontoxic and therapeutic core-shell structural assembly that may allow its potential uses in bone-tissue engineering and magnetically targeted biomedical applications when supported on IONs.

Gadolinium borate and iron oxide bioconjugates: $GdBO_3$-Fe_3O_4 bioconjugates were analyzed by XRD, FTIR, SEM/EDX and TEM. The chemical compositions, magnetic properties and in-vitro studies with MIA-Pa-Ca-2 cells proved that the nanocomposites have potential features as next generation agents for magnetically targeted therapy, fluorescence imaging, magnetic resonance imaging/diagnosis and Neutron Capture Therapy.

CONCLUSIONS

The pre-clinic results presented herein introduces promising potential for magnetic nanocomposites of boron as multifunctional and non-toxic theranostic agents.

ACKNOWLEDGEMENTS

Supports from Hacettepe University (projects FHD 2015 7296 and FBB-2017-14870) and from The Scientific and Technological Research Council of Turkey (2214-A grant for Okan Icten) are greatly acknowledged.

REFERENCES

1. Lu A.H., Salabas E.L., Schuth F., Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application, Angew Chem Int Ed Engl, 46, 1222-1244, 2007.
2. Mahmoudi M., Sant S., Wang B., Laurent S., Sen T., Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy, Adv Drug Deliv Rev 63, 24-46, 2011.
3. Reddy L.H., Arias J.L., Nicolas J., Couvreur P., Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications, Chem. Rev, 112, 5818-5878, 2012.
4. Zumreoglu-Karan B., Kose D.A., Boric acid: a simple molecule of physiologic, therapeutic and prebiotic significance, Pure Appl. Chem, 87, 1-8, 2015.
5. Hosmane N.Y., Maguire J.A., Zhu Y., Takagaki M., Boron and Gadolinium Neutron Capture Therapy for Cancer Treatment, World Scientific, 2012.
6. Icten O., Hosmane N.S., Kose D.A., Zumreoglu-Karan B., Production of Magnetic Nano-bioconjugates via Ball Milling of Commercial Boron Powder with Biomolecules, Z. Anorg. Allg. Chem., 642, 828-832, 2016.
7. Icten O., Hosmane N.S., Kose D.A., Zumreoglu-Karan B., Magnetic nanocomposites of boron and vitamin C, New J. Chem., 41, 3646-3652, 2017.
8. Icten O., Kose D.A., Zumreoglu-Karan B., Fabrication and characterization of magnetite-gadolinium borate nanocomposites, J. Alloy Compd., 726, 437-444, 2017.
9. Icten O., Kose D.A., Matissek S.J., Misurelli J.A., Elsawa S.F., Hosmane N.S., Zumreoglu-Karan B., Gadolinium borate and iron oxide bioconjugates: Nanocomposites of next generation with multifunctional applications, Mat. Sci. Eng. C., 92, 317-328, 2018.

In vitro evaluation of the antibiofilm and anti-quorum sensing potential of boric acid and its cytotoxicity

Aysel UGUR[1*], Rukiye BORAN[2], Tuba BAYGAR[3], Ozgur CEYLAN[4], Nurdan SARAC[5]

[1]Section of Medical Microbiology, Department of Basic Sciences, Faculty of Dentistry, Gazi University, 06500 Ankara, Turkey
[2]Medical Laboratory Program, Department of Medical Services and Techniques, Vocational School of Health Service, Aksaray University, Turkey
[3]Material Research Laboratory, Research Laboratories Center, Mugla Sitki Kocman University, 48000 Mugla, Turkey
[4]Departmentof Food Processing, Ula Ali Kocman Vocational School, Mugla Sitki Kocman University, Turkey
[5]Department of Biology, Faculty of Science, Mugla Sitki Kocman University, 48000 Mugla, Turkey

*ayselugur@hotmail.com

ABSTRACT

It is well known that boron is an antimicrobial agent against several strains. Boric acid, also called *hydrogen* borate, boracic acid, orthoboric acid or acidum boricum, is a weak, monobasic Lewis acid of *boron*, which is often used as an *antiseptic*, insecticide, flame retardant, neutron absorber, or precursor to other chemical compounds. Although there are increasing evidences on the usage of boron in medicine, limited number of studies that investigate the antibiofilm and anti- quorum sensing efficacy of boric acid are present. In this study, it was aimed to evaluate the antibiofilm and anti-quorum sensing effects of boric acid. The antibiofilm activity of boric acid on biofilm formation of *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa* were tested and also observed by Scanning Electron Microscopy.The IC_{50} value of boric acid against 3T3 murine fibroblasts was also investigated via MTT test. The anti-quorum sensing and violacein pigment production inhibition activities were determined using *Chromobacterium violaceum* CV026 and ATCC 12472 strains, respectively. Boric acid showed effective antibiofilm activity with the inhibition rates of 56.4±0.2% and 42.3±0.32% for *E.coli* and *P. aeruginosa*, respectively. *In vitro* toxicity against 3T3 fibroblasts with IC_{50} value of boric acid was found to be 18.24 mM. The minimum inhibitory concentrations (MIC) of boric acid were determined as 0.625 mg/ml for *C. violaceum* CV 026 and 5 mg/ml for ATCC 12472. Anti-quorum sensing activity assays were continued with sub-MIC concentrations of boric acid. In these tests, boric acid showed various anti-quorum sensing activities at the sub-MIC concentrations. In qualitative analysis, it was observed that boric acid reduces high levels of violacein pigment production. At MIC, MIC/2, and MIC/4 concentrations, boric acid inhibited violacein pigment production by 100%. Violacein inhibition of boric acid at the MIC/8 concentration was determined as 43±2%. Boric acid reduces high levels of violacein pigment production. The present study indicated that boric acid may be a useful agent to control bacterial biofilms with effective anti-quorum sensing activity.

Keywords: Boric acid, cytotoxicity, antibiofilm, anti-quorum sensing.

INTRODUCTION

According to the World Health Organization (WHO), microbial resistance is an alarming threat to global public health and will be the biggest concern for the next millennium (Mickymaray et al., 2016). One of the major virulence markers in a large number of bacterial infections is biofilm formation, which considerably increases resistance to antibiotics, disinfectants, biocides and natural host defence (Khiralla and El-Deeb, 2015; Chung and Khanum, 2017). Nearly 65 percent of clinical infections are related to biofilm occurring on the surface of medical devices, tissues or organs (Kojic and Darouiche, 2004; Sousa et al., 2011). Biofilms also act as a resistant gene-bearing plasmid reservoir to enhance the transfer of antibiotic resistance (Król et al., 2011).

Biofilms are functional complicated structures, which have a large cell and cell aggregate distribution and this structures ensure a protecting environment for the growth of microorganisms (Alves et al., 2009). Antimicrobial drugs cannot distribute in the biofilm structure and cannot reach microbial cells in places such as catheters, surgical implants and prosthesis. Microbial biofilms cause persistent infections, so it is clinically important (Karpanen et al., 2008; Marcinkiewicz et al., 2013). Thus, there is need to develop alternate therapeutic strategies that will increase antimicrobial activity against biofilms, eliminate biofilm-producing bacteria, thus limiting the use of antibiotics and reducing resistance (Dryden et al., 2017).

Biofilm formation is strongly associated with quorum sensing (QS) among the bacteria that make up the population. QS is the ability of bacterial cells to communicate with each other by releasing small cell signalling molecules, sensing and responding to them. Its role is to detect the density of bacteria in a population by means of their receptors and to allow them to reach critical masses before initiating infection (Li and Tian, 2012). Inhibition of bacterial QS activity may impair the ability of the cells to colonize and thus lead to a weakening of the microbial pathogenicity (Wu et al., 2004). Several QS inhibitor compounds of synthetic origin were obtained. However, their application for the treatment of infections is limited because they are highly toxic or reactive to the host (Adonizio et al., 2006).

Boron is an indispensable element for plants, and recent studies on the biological importance of various nutritional, metabolic, physiological and hormonal processes have shown that boron is necessary for humans and animals (WHO, 1996; Hunt, 2012; Kabu and Akosman, 2013; Basoglu et al., 2017; Uluisik et al., 2018). Boron plays a crucial role in embryogenesis, psychomotor skills, immune functions, hormone and lipid metabolism (Basoglu et al., 2002; Basoglu et al., 2011), vitamin D3 deficiency (Hunt et al., 1994), wound healing, and healthy bone/teeth growth and maintenance. Furthermore, there are also studies showing the positive effects of boron on prostate, lung and breast cancers; and antioxidant defense mechanism (Nielsen, 1997; Kot, 2009; Ince et al., 2010; Naghii, 2014; Kucukkurt et al., 2015).

It is known that boron has an important role to control yeast and bacterial infection, and boric acid, its salts and borates have been used in medicine since 1860s as bactericide, fungicide and antiseptic. Researchers showed that boron has antimicrobial effects against *Candida albicans* (Iavazzo et al., 2011; Pointer et al., 2015), *Candida vaginitis* (De Seta et al., 2009), *Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli, Acinetobacter septicus, Aeromonas hydrophila, Brucella melitensis, Brucella abortus, Vibrio anguillarum, Yersinia ruckeri* and *Lactococcus garvieae* (Ahmad et al., 2004; Yilmaz et al., 2012; Sarac et al., 2015; Sayin et al., 2016).

There are a few previous studies showing that boron inhibits biofilm formation in various yeasts and bacteria. Recently, Sayin et al. (2016) worked for the treatment of clinical and type culture biofilms using boric acid and disodium octaborate tetrahydrate. Similarly, boric acid showed significant bactericidal activity against *Enterococcus faecalis* biofilms (Zan et al., 2013). In another study, it was determined that oxazaborolidine inhibit the formation of *Streptococcus mutans* adhesion on the surface and biofilm formation (Jabbour et al., 2005). Gordon and Flynn (2012) have received a patent for the treatment and protection of *C. albicans* and *Gardnerella vaginalis* biofilms using boric acid.

Despite the increase in evidence on the use of boron in medicine, limited number of studies that are examined antibiofilm and anti-QS activity of boron. In light of this information, the present study aimed to evaluate the antibiofilm effects of boric acid on *Bacillus subtilis*, *E. coli* and *P. aeruginosa* biofilms, evaluate anti-QS activity by using *C. violaceum* ATCC12472, *C. violaceum* CV026, and *P. aeruginosa* PAO1 and, its cytotoxicity against 3T3 fibroblasts.

METHODS

Strains and growth conditions

The *in vitro* antibiofilm effect of the boric acid were tested against *B. subtilis* ATCC6633, *P. aeruginosa* ATCC27853 and *E. coli* ATCC25922, while *C. violaceum* ATCC12472, *C. violaceum* CV026 and *P. aeruginosa* PAO1 were used in anti-QS testing.

The *B. subtilis* and *E. coli* strains were incubated at 37°C, and *P. aeruginosa* was incubated at 30°C for 18-24 h in Nutrient Broth (NB). The Minimal Inhibitory Concentration (MIC) and Minimal Bactericidal Concentration (MBC) of boric acid against microorganisms were previously determined by Sarac et al. (2015). The *C. violaceum* ATCC 12472, *C. violaceum* CV026 were cultivated at 30°C, *P. aeruginosa* PAO1 at 37°C in Luria–Bertani (LB) broth until the optical density (OD) of 0.4 at 600 nm was reached.

Preparation of inoculums and antibiofilm activity

The strains were grown for 18-24 h in NB and cultures were diluted to 0.5 on the McFarland scale ($1.5x10^8$ cfu/ml) in MHB. The effect of boron compounds (ranging from MIC/2 to MIC/8) on biofilm-forming ability was tested on sterile glass tubes as described by Merritt et al. (2005).

Fresh broth medium containing 1% sucrose and subMIC concentrations of the boron compounds and 1.5×10^8 cfu/ml bacterial cell was pipetted to sterile into tubes. Negative control without bacteria inoculation and positive control without boron were prepared for all the assays. After incubation for 48 h the non-adherent cells were removed from the tubes and rinsed 3 times with phosphate buffer solution (PBS) (pH 7.4). Then, the bacterial biofilm into the tubes fixed by drying at room temperature. The surface-adhered cells in the dried glass tubes were subsequently stained with 0.1% (w/v) crystal violet (CV) solution for 10 minutes. The excess CV dye were re-washed with distilled water and then air-dried. The bound dye was extracted from the adherent cells using 95% (v/v) ethanol (for Gram-negative bacteria) and 33% (v/v) acetic acid glacial (for Gram-positive bacteria). The optical density of the solutions was measured at 550 nm and the percentage biofilm removal compared with positive control was determined.

Scanning electron microscopy (SEM)

The biofilm structures of bacteria treated with boric acid were determined by SEM using glass coverslips and compared to control groups. Biofilm assay tubes were prepared similar to the antibiofilm assay as mentioned above. Sterile coverslips were placed in biofilm assay tubes and incubated for 48 h. After incubation, the sterile coverslips were rinsed gently with PBS. After removal of the planktonic cells, the biofilms on the coverslip surface were fixed with 2.5% glutaraldehyde at 4°C for 2 hours. Then washed again with PBS for 1 h and dehydrated in a graded ethanol series. The specimens were air-dried and coated with gold. The biofilms were examined under a SEM (JEOL JSM-7600F; JEOL Ltd., Tokyo, Japan).

Bioassay for QS inhibition activity using CV026

To examine the inhibitory effect of boric acid, the cells were treated simultaneously with different concentrations of boric acid and the production of violacein was measured according to Choo et al. (2006) and McLean et al. (2004). An overnight culture of *C. violaceum* CV026 in LB broth (10 µl of OD_{620} of 0.1) was added to sterile microplate wells containing 170 µl of LB media supplemented with 1 µl of C6-HSL (15 M), and 20 µl of boric acid to achieve final sub-MIC

concentrations. Control tubes received 20 µl of LB instead of boric acid. Tubes were incubated aerobically for 24 h. The absorbance was read at 585 nm.

Violacein inhibition assay

Boric acid was subjected to qualitative analysis to find QS-inhibitory potentials against *C. violaceum* ATCC12472 strain (Packiavathy et al., 2012). Daily samples of *C. violaceum* was placed in the assay plate containing of LB broth and incubated in the presence and absence of boric acid (0.156–5 mg/ml) at 30°C for 24 h for monitoring of the violet colour.

Cytotoxicity

NIH 3T3 (mouse embryonic fibroblast cell line) provided from American Type Culture Collection (ATCC, Manassas, VA, USA), was grown in Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM)-high glucose, supplemented with 10% heat-inactivated Fetal Calf Serum (FCS), L-glutamine (2 mM), antibiotic-antimycotic solution (10 mg streptomycin, 10.000-unit penicillin and 25 µg amphotericin B per mL). Cells were incubated at 37°C, in a humidified atmosphere of 5% CO_2. Cytotoxicity evaluation of the boric acid on NIH-3T3 fibroblast cells were screened using MTT colorimetric assay (Mosmann, 1983). Prior to the addition of boric acid concentrations, fibroblast cells were cultured in microplate in the medium described above, at plating density of 10.000 cells per well (200 µl), and maintained at 37°C, 100% relative humidity and 5% CO_2 for 24 h. The medium was replaced after 24 h incubation with the respective medium containing boric acid at various concentrations (500, 250, 125, 62.5, 31.25 and 15.625 mM). The plates were maintained at the same conditions for 24 h. 6 replicates were maintained and basal medium served as control. 20 µL ml of MTT was added to each well after 24 h and incubated at 37°C for additional 3 h. The medium containing MTT was then poured off and 100 µl of DMSO was used to solubilize the formed formazan crystals in each well. Plates were incubated for 20 min at orbital shaker and the absorbance was detected at 540 nm using microplate reader (Thermo Scientific Multiskan FC, Thermo Fischer, Vantaa, Finland).

RESULTS AND DISCUSSION

The MIC and MBC values of boric acid against the tested bacteria, are presented in our previously study (Sarac et al., 2015). The MIC values of boric acid for *B. subtilis*, *P. aeruginosa* and *E. coli* were measured as 120 mM, 70 mM and 260 mM, respectively. The MBCs of boric acid were obtained as 920 mM, 700 mM and 700 mM against the *B. subtilis*, *P. aeruginosa* and *E. coli*, respectively (Sarac et al., 2015).

Biofilms allow bacteria to be more resistant to antimicrobial agents. Some studies have indicated that antimicrobial agents to effectively inhibit biofilm formation at sub-MIC levels. In this context, in this study, we studied antibiofilm activity of boric acid against *B. subtilis*, *P. aeruginosa* and *E. coli* in the concentrations of MIC/2, MIC/4 and MIC/8. The inhibiting effect on biofilm formation was determined by CV staining. There is no effect against biofilm formation of *B. subtilis* and it is found effective against *P. aeruginosa* and *E. coli*. While MIC/2 concentration of boric acid showed the highest antibiofilm effect (42.3% and 56.4%), MIC/8 demonstrated the lowest antibiofilm effect (15% and 31.7%) against *P. aeruginosa* and *E. coli*, respectively.

SEM images of control groups indicated that, bacterial cells formed evident biofilms (Figure 1). On the contrary, the amount of biofilm layers for *E. coli* and *P. aeruginosa* was reduced obviously in the presence of MIC/2 of boric acid while there was no inhibition for *B. subtilis* biofilm formation. SEM images were in agreement with the antibiofilm activity results.

The effect of boric acid on biofilms has been noted in recent years because it has been found to inhibit biofilm formation in some bacterial strains. The studies have suggested that boric acid can inhibit the formation of biofilm by *S. aureus*, *Aeromonas hydrophila*, *Brucella melitensis*, *Vibrio anguillarum*, *Yersinia ruckeri*, *Lactococcus garvieae*, *Brucella abortus* (Sayin et al., 2016), *E. faecalis* (Zan et al., 2013), *C. albicans* and *G. vaginalis* (Gordon and Flynn, 2012) but there are no studies in the literature examining the effects of boric acid on biofilm development of *B. subtilis* and

E. coli. In a study, Zan et al. (2013) investigated the antibacterial effect of boric acid on *E. faecalis* biofilms in root canals, and found that, 6% boric acid eliminated most of the biofilms in cultures. Sayin et al. (2016) researched the biofilm inhibition activities of boric acid on bacterial isolates. They found that boric acid inhibits the formation of biofilm in all bacterial strains except *P. aeruginosa* strains.

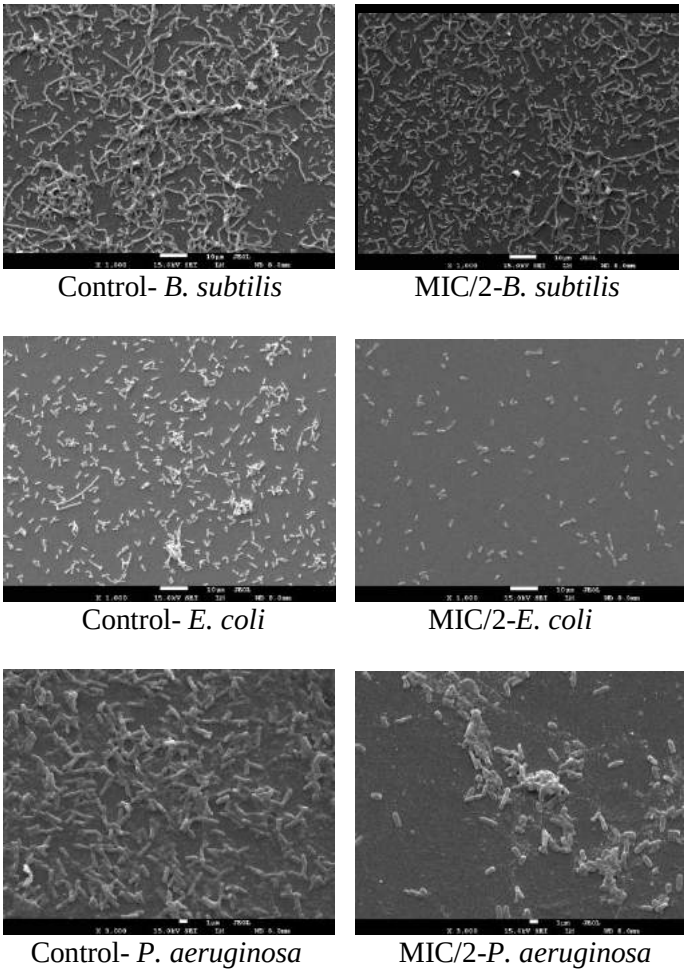


Fig.1: SEM images of biofilm formation for *B. subtilis*, *E. coli* and *P. aeruginosa*. Images on the left side are the control groups and right sides are after the boric acid treatment.

It has been described that addition of naturally occurring borate inhibits the extracellular signalling molecules (Chen et al., 2002), which are QS molecules and, some of them are related with the production of biofilms (Miller et al., 2004; Sayin et al., 2016; Adriztina et al., 2018; Hernandez-Patlan et al., 2019). Ni et. al. (2009) found different results on the potential anti-QS ability of boronic acid inhibitors. In this study, we found that boric acid has anti-QS activity. The anti-QS potential of boric acid was tested for its ability to inhibit signalling based on biofilm formation. This activity was screened by inhibition of *C. violaceum* violacein production using the standard strain of *C. violaceum* ATCC 12472 and the mutant *C. violaceum* CV026.

MIC values of boric acid were detected as 0.625 mg/ml for *C. violaceum* CV 026 and 5 mg/ml for ATCC 12472. Violacein pigment inhibition rates against biomonitor strains are given in Table 1 and Figure 2.

Table 1. Percentage of violacein inhibition against *C.violaceum* CV026 and *C.violaceum* ATCC 12472

Concentrations	% of violacein inhibition	
	CV 026	ATCC 12472
MIC	100±0	100±0
MIC/2	89.5±0.5	100±0
MIC/4	56±2	100±0
MIC/8	33.5±0.5	43.2±1.8
MIC/16	27.5±1.5	32.75±1.65
MIC/32	14±0.75	21.8±0.1

To comprehend the mechanism of anti-QS by boric acid, we conducted the AHL-based in vitro QS competition assay with a biosensor strain (*C. violaceum* CV026). Violacein inhibition was detected to a maximum of 100% in CV026 when the treatment with boric acid at MIC concentration (0.625 mg/ml). This inhibition was about 89.5% at MIC/2 (0.312 mg/ml). Boric acid was able to inhibit violacein production by 56% at MIC/4 concentration (0.156 mg/ml).

In qualitative analysis, HSL-mediated violacein production in *C. violaceum* ATCC 12472 was completely inhibited at MIC, MIC/2, and MIC/4 concentrations of boric acid. This inhibition was about 43.2% at a concentration of 0.625 mg/ml (MIC/8) of boric acid. The qualitative production of violacein in *C. violaceum* ATCC12472 showed that the anti-QS activity of boric acid depends on the tested concentrations.

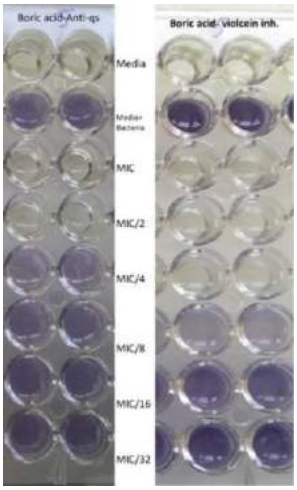


Fig. 2: Effect of different MICs values of boric acid on anti-QS activity (with *C. violaceum* CV026) and violacein pigment inhibition (with *C. violaceum* ATCC 12472).

The cytotoxic effect of boric acid was measured by MTT colorimetric assay based on cell viability using NIH 3T3 cell line. The viability of the NIH-3T3 cells exposed to boric acid concentrations were measured and expressed in terms of relative absorbance of boric acid-treated cells, in comparison to control cells. The IC_{50} value was determined as 18.24 mM

CONCLUSION

The antibiofilm activity against *B. subtilis*, *E. coli and P. aeruginosa* and anti-QS activity of boric acid were investigated in this study. In addition, the cytotoxicity profile of boric acid on 3T3 fibroblast cell line was determined. Boric acid inhibited the biofilm growth of *E. coli* and *P. aeruginosa* and displayed anti-QS activity. These results suggest that the use of boric acid will be prevent QS and biofilm formation and it also minimize the use of antibiotics which may lead to microbial resistance. However, it needs further investigation for *in vivo* use.

REFERENCES

Adonizio A.L., Downum K., Bennett B.C., Mathee K., Anti-quorum sensing activity of medicinal plants in southern Florida. Journal of Ethnopharmacology. 105(3) 427–435, 2006

Adriztina I., Adenin L.I., Lubis Y.M., Efficacy of boric acid as a treatment of choice for chronic suppurative otitis media and its ototoxicity. Korean J. Fam. Med. 39 2–9, 2018

Ahmad S., Haque Md.M., Ashraf S.M. Ahmad S., Urethane modified boron filled polyesteramide: a novel anti-microbial polymer from a sustainable resource, Eur. Polym. J. 40 2097–2104, 2004

Alves P.M., Maria L., Queiroz G., Pereira J.V., Biofilme dental e cepas do gênero *Candida* in vitro antimicrobial. Rev. Soc. Bras. Med. Trop. 42 222-224, 2009

Basoglu A., Baspinar N., Ozturk A.S., Akalin P.P., Effects of long-term boron administration on high-energy diet-induced obesity in rabbits: NMR-based metabonomic evaluation. J. Anim. and Veterinary Adv. 10(12) 1512–1515, 2011

Basoglu A., Sevinc M., Birdane M., Boydak M., Efficacy of borax in the prevention of fatty liver in dairy cows. J. Vet. Intern. Med. 16 732–735, 2002

Basoglu A., Baspinar N., Tenori L., Vignoli A., Gulersoy E., Effects of Boron Supplementation on Peripartum Dairy Cows' Health. Biological Trace Element Research, 179(2) 218–225, 2017

Chen X., Schauder S., Potier N., Van Dorsselaer A., Pelczer I., Bassler B.L., Hughson F.M.,Structural identification of a bacterial quorum-sensing signal containing boron. Nature 415 545-549, 2002

Choo, J.H., Rukayadi, Y., Hwang, J.K. Inhibition of Bacterial Quorum Sensing by Vanilla Extract, Lett Appl Microbiol, 42, 637–641, 2006

Chung P.Y., Khanum R., Antimicrobial peptides as potential anti-biofilm agents against multidrug-resistant bacteria. J Microbio.l Immunol. Infect. 50(4) 405-410, 2017

De Seta F., Schmidt M., Vu B., Essmann M., Larsen B. Antifungal mechanisms supporting boric acid therapy of *Candida vaginitis*. J. Antimicrob. Chemoth. 63 325–336, 2009

Dryden M., Cooke J., Salib R., Holding R., Pending S.L., Brooks J. Hot topics in reactive oxygen therapy: antimicrobial and immunological mechanisms, safety and clinical applications. J. Glob. Antimicrob. Res.8 194–198. 2017

Gordon S., Flynn D., Compositions and methods for treating vaginal infections and pathogenic vaginal biofilms. Patent Publication No: EP 2529723 A2. 2012

Hernandez-Patlan D., Solis-Cruz B., Adhikari B., Pontin K.P., Latorre J.D., Baxter M.F.A., Hernandez-Velasco X., Merino-Guzman R., Méndez-Albores A., Kwon Y.M., Hargis BM., López-Arellano R., Arreguin-Nava MA., Tellez-Isaias G. Evaluation of the antimicrobial and intestinal integrity properties of boric acid in broiler chickens infected with *Salmonella enteritidis*: Proof of concept. Res Vet Sci. 123 7-13, 2019

Hunt C.D., Dietary boron: progress in establishing essential roles in human physiology. J. Trace Elem. Med. Biol . 26 157–160, 2012

Hunt C.D., The Biochemical effects of physiologic amounts of dietary boron in animal nutri tion models. Environl. Health Perspect.102(7) 35–42, 1994

Iavazzo C., Gkegkes I.D., Zarkada I.M., Falagas M.E., Boric acid for recurrent vulvovaginal candidiasis: the clinical evidence, J. Womens Health (Larchmt). 20(8) 1245–1255, 2011

Ince S., Kucukkurt I., Cigerci I.H., Fatih Fidan A., Eryavuz A., The effects of dietary boric acid and borax supplementation on lipid peroxidation, antioxidant activity, and DNA damage in rats. J. Trace Elem. Med. Biol. 24(3)161-164, 2010

Jabbour A., Srebnik M., Zaks B., Dembitsky V., Steinberg D., Evaluation of Oxazaborolidine Activity on *Streptococcus mutans* biofilm Formation, International Journal of Antimicrobial Agents. 26 (6), 491–496, 2005

Kabu M., Akosman M.S., Biological Effects of Boron. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. 225 57-75, 2013

Karpanen T.J., Worthington T., Conway B.R., Hilton A.C., Elliott T.S.J., Lambert P.A., Penetration of chlorhexidine into human skin. Antimicrob. Agents Chemother. 52 3633-3636, 2008

Khiralla G.M., El-Deeb B.A., Antimicrobial and antibiofilm effects of selenium nanoparticles on some foodborne pathogens. LWT - Food Science and Technology. 63(2) 1001-1007, 2015

Kojic E.M., Darouiche R.O., Candida infections of medical devices. Clin. Microbiol. Rev., 17 255-267, 2004

Kot F.S., Boron sources, speciation and its potential impact ob health. Rev. Environ. Sci. Bio/Technol. 8(1) 3–28, 2009

Król J.E., Nguyen H.D., Rogers L.M., Beyenal H., Krone S.M., Top E.M., Increased transfer of a multidrug resistance plasmid in *Escherichia coli* biofilms at the air-liquid interface. Appl. Environ. Microbiol. 77 5079-5088, 2011

Kucukkurt I., Ince S., Demirel H.H., Turkmen R., Akbel E., Celik Y., The Effects of Boron on Arsenic-Induced Lipid Peroxidation and Antioxidant Status in Male and Female Rats, J. Biochem. Mol. Toxicol. 29(12) 564-571, 2015

Li Y-H., Tian X., Quorum Sensing and Bacterial Social Interactions in Biofilms. Sensors (Basel). 12(3) 2519–2538, 2012

Marcinkiewicz J., Strus M., Pasich E. Antibiotic resistance: a “dark side” of biofilm - associated chronic infections. Pol. Arch. Med. Wewn. 123 309-313, 2013

McLean, R.J.C., Pierson III, L.S. ve Fuqua, C. A Simple Screening Protocol for The Identification of Quorum Signal Antagonists, J Microbiol Meth, 58, 351-360, 2004

Merritt J.H., Kadouri D.E., O’Toole G.A., Growing and analyzing static biofilms. Curr. Protoc. Microbiol. 1 1-3, 2005

Mickymaray S., Al Aboody M.S., Rath P.K., Annamalai P., Nooruddin T., Screening and antibacterial efficacy of selected Indian medicinal plants. Asian Pac. J. Trop. Biomed. 6 185-191, 2016

Miller S.T., Xavier K.B., Campagna S.R., Taga M.E., Semmelhack M.F., Bassler B.L., Hughson F.M., *Salmonella typhimurium* recognizes a chemically distinct form of the bacterial quorum-sensing signal AI-2. Mol. Cell. 15 677–687, 2004

Mosmann T., Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. Journal of Immunolological Methods. 65 55-63, 1983

Naghii M.R., Boron and antioxidants complex: a new concept for the treatment of kidney stones without rigorous pain, *Endocr Regul.* 48(3) 120-125, 2014

Ni N., Choudhary G., Peng H., Li M., Chou H-T., Lu C-D., Gilbert E.S., Wang B., Inhibition of Quorum sensing in *Vibrio harveyi* by boronic acids. Chem. Biol. Drug. Des. 74 51-56, 2009

Nielsen F.H., Boron in human and animal nutrition. Plant Soil.193 (1-2) 199–208, 1997

Packiavathy I.A.S.V., Agilandeswari P., Musthafa K.S., Karutha Pandian S., Veera Ravi A. Antibiofilm and quorum sensing inhibitory potential of *Cuminum cyminum* and its secondary metabolite methyl eugenol against Gram negative bacterial pathogens. Food Res. Int. 45, 85-92, 2012.

Pointer B.R., Boyer M.P., Schmidt M., Boric acid destabilizes the hyphal cytoskeleton and inhibits invasive growth of *Candida albicans*. Yeast 32 (4) 389–398, 2015

Sarac N., Ugur A., Boran R., Elgin E.S., The Use of Boron Compounds for Stabilization of Lipase from *Pseudomonas aeruginosa* ES3 for the Detergent Industry. Journal of Surfactants and Detergents. 18(2) 275-285, 2015

Sayin Z., Ucan U.S., Sakmanoglu A., Antibacterial and antibiofilm effects of boron on different bacteria. Biol. Trace Elem. Res. 173 241–246, 2016

Sousa C., Henriques M., Oliveira R., Mini-review: antimicrobial central venous catheters-recent advances and strategies. Biofouling. 27 609-620, 2011

Uluisik I., Karakaya H.C., Koc A., The importance of boron in biological systems. J. Trace Elem. Med. Biol. 45 156-162, 2018

World Health Organization, Trace Elements in Human Nutrition and Health. 0–361, 1996

Wu H., Song Z., Hentzer M., Andersen J.B., Molin S., Givskov M., Høiby N., Synthetic furanones inhibit quorum-sensing and enhance bacterial clearance in *Pseudomonas aeruginosa* lung infection in mice. Journal of Antimicrobial Chemotherapy. 53(6) 1054–1061, 2004

Yilmaz M.T., Minimum inhibitory and minimum bactericidal concentrations of boron compounds against several bacterial strains. Turk J. Med. Sci. 42 1423–1429, 2012

Zan R., Hubbezoglu I., Ozdemir A.K., Tunc T., Sumer Z., Alici O., Antibacterial effect of different concentration of boric acid against *Enterococcus faecalis* biofilms in root canal. Marmara Dent. J. 1 76-80, 2013

BORİK ASİT İLAVESİNİN CAM İYONOMER SİMANLARIN SU ABSORBSİYONUNA ETKİSİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

ÇUKURLUOZ BAYINDIR B[1]., BAĞ İ[2]

[1]Kütahya Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı (banu.cukurluozbayindir@ksbu.edu.tr)

[2]Kütahya Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi, Pedodonti Anabilim Dalı (irem.bag@ksbu.edu.tr)

ÖZET

Giriş: Son yıllarda cam iyonomer siman tozuna biyoaktif materyal ilave ederek simanın su absorbsiyonunun azaltılması, mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve biyoaktivitesinin artırılması amacıyla pek çok çalışma yapılmış ve yeni yöntemler tanıtılmıştır. Bor tuzları ve fosfatlar, fosfat ve silikat içeren cam iyonomer simanların içeriğinde en önemli bileşenlerdir. Borik asit ve sodyum boratlar medikal alanda da önemli bileşiklerdir ve bunlar dental siman bileşeni olarak kullanılmakla birlikte antibakteriyel ve antifungal özelliğe de sahiptirler. Bu çalışmanın amacı borik asit ilavesiyle cam iyonomer simanların su absorbsiyonlarının değerlendirilmesidir.

Yöntem: Konvansiyonel cam iyonomer siman (Meron, Voco, Cuxhaven, Almanya), kütlesel olarak 1/3 oranında borik asit (H_3BO_3- ETİ Maden, Emet Bor İşletmeleri Genel Mdr.) içeren konvansiyonel cam iyonomer siman, rezin modifiye cam iyonomer siman (Kavitan LC, Pentron, Spofa Dental, Markova, Çek Cumhuriyeti) ve kütlesel olarak 1/3 oranında borik asit içeren rezin modifiye cam iyonomer simanlardan disk (çap: 10 mm kalınlık: 2 mm) şeklinde dört grupta örnekler hazırlandı. Örnekler 40 cc distile su içeren karanlık şişelerde ve 37° C etüvde bekletildi. Her materyale ait örneklerin ağırlığındaki değişiklikler 1 saat, 3 saat ve 24 saat sonra ağırlık olarak karşılaştırıldı.

Bulgu-Tartışma: Konvansiyonel cam iyonomer siman (CIS) ve rezin modifiye cam iyonomer siman (RMCIS) gruplarında zaman içerisinde su absorbsiyonu artmıştır. Bor ilave edilen CIS grubunda su absorbsiyonu ilk saatte azalırken 24 saatte artmış ancak örnekler başlangıç ağırlığından daha da hafiflemiştir. Bu durum borik asitin sulu çözelti oluşturması ile açıklanabilir. Bor ilave edilen RMCIS grubunda su absorbsiyonu ilk saatte artarken 24 saatte ise su absorbsiyonu azalmış ancak başlangıç ağırlığından daha düşük ağırlıkta değildir. Bu durum rezin modifiye sistemlerdeki başlatıcı ve polimerleştirici ajanların borik asitle kimyasal reaksiyona girmesi öngörüsüyle açıklanabilir.

Sonuç: Mekanik özelliklerini korurken veya geliştirirken daha biyouyumlu malzemeler geliştirmek, restoratif dişhekimliğinde bir sorun olmaya devam etmektedir.

ABSTRACT

Introduction: In recent years, many studies have been carried out and new methods have been introduced in order to reduce the water absorption of cement, improve mechanical properties and increase bioactivity by adding bioactive material to glass ionomer cement powder. Boron salts and phosphates are the most important components in the content of glass ionomer cements containing phosphate and silicate. Boric acid and sodium borates are also important compounds in the medical field, and they are not only used as a component of dental cement, but also have antibacterial and antifungal properties. The aim of this study is to evaluate the water absorption of glass ionomer cements by the addition of boric acid.

Methods: Conventional glass ionomer cement (Meron, Voco, Cuxhaven, Germany). massively 1/3 ratio of boric acid (H_3BO_3- Eti Maden Emet Boron Operations General Directorate) added conventional glass ionomer cement and resin modified glass ionomer cement (Kavitan LC, Pentron, Spofa Dental, Markova, Czech Republic) and massively 1/3 ratio of boric acid added resin modified glass ionomer cements specimens were prepared in four groups as disk (diameter: 10 mm thickness:

2 mm). After polymerization, the weights of the samples were measured using precision scales. Samples were kept in dark bottles containing 40 cc distilled water and 37°C in the incubator. Changes in the weight of the samples of each material were compared 1 hour, 3 hours and 24 hours later.

Results- Discussion: In conventional glass ionomer cement (GIC) and resin modified glass ionomer cement (RMGIC) groups, water absorption has increased over time. In the boron added GIC group, water absorption decreased in the first hour, but increased in 24 hours. In addition the samples were even lighter than the initial weight. This can be explained by the boric acid forming an aqueous solution. In the boron added RMGIC group, water absorption is increased in the first hour and decreased in 24 hours but it is not less than the initial weight. This can be explained by the prediction that the initiator and polymerizing agents in resin modified systems are chemically reacted with boric acid.

Conclusion: Developing more biocompatible materials while maintaining or improving mechanical properties remains a problem in restorative dentistry.

GİRİŞ

Ön hazırlık olmaksızın diş yapısına bağlanabilen cam iyonomer siman (CIS) flor salınım özelliği, düşük termal genleşme katsayısı ve kabul edilebilir estetik özellikleri gibi avantajlarından dolayı diş hekimliğinde oldukça sık kullanılan bir materyaldir. Ancak dayanıklılık ve kırılma tokluğu değerlerinin düşük olmasına ek olarak su absorbsiyonunun fazla olması bu materyallerin klinik kullanımlarını sınırlandırmaktadır (1).

Polialkenoat simanlar olarak da adlandırılan cam iyonomer simanlar, ilk kez 1969 yılında Wilson ve Kent tarafından geliştirilmiştir (2-6). McLean ve ark. (1994) cam iyonomer simanları sertleşme reaksiyonlarına göre 3 grup altında toplamıştır (7):

1. Geleneksel (Konvansiyonel) Cam iyonomer Simanlar
2. Rezin Modifiye Cam iyonomer Simanlar
3. Poliasit Modifiye Kompozit Rezinler

Cam iyonomer simanlar su bazlı simanlar olup, kalsiyum floroalimunosilikat cam ile poliakrilik asidin karıştırılması sonucu oluşan asit baz reaksiyonuna dayanırlar (2,8,9). İlk zamanlarda cam iyonomer simanlar sadece su içerisinde çözünmüş ortalama % 45'lik konsantrasyondaki poliakrilik asit sıvısı ve kalsiyum floroalüminosilikat cam tozu içermekteydi (2-4,10-12). Konvansiyonel cam iyonomer simanlar olarak adlandırılan bu simanlar son derece hassas uygulama tekniğine, yavaş sertleşme süresine ve oldukça opak renge sahiptiler. Sertleşme süresi boyunca neme ve kurumaya karşı da hassastırlar. Tüm bu problemler yeni materyallerin geliştirilmesiyle en az seviyeye indirilmiştir (9-10). Sertleşme süreleri kısaltılmış, estetik özellikleri arttırılmış, neme ve kurumaya karşı olan hassasiyetleri de belirli bir seviyede sınırlandırılmıştır (9). Rezin modifiye cam iyonomer simanlar, konvansiyonel cam iyonomer simanlardaki bu kısıtlamaları ortadan kaldırmak amacıyla ilk kez 1989 yılında Vitrebond adı altında piyasaya sürülmüştür (9). Hibrit iyonomerler, rezinle güçlendirilmiş cam iyonomerler veya ışıkla sertleşen cam iyonomerler olarak da bilinirler (13). Yapısında floroalüminosilikat cam tanecikleri, modifiye poliakrilik asit, hidroksietil metakrilat (HEMA) ve su bulunur (14).

Restoratif materyallerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini etkileyen su emilimi ve suda çözünürlük olguları, özellikle cam iyonomer esaslı materyallerde önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Konvansiyonel cam iyonomer simanların neme olan aşırı hassasiyet sorunu rezin modifiye cam iyonomer simanlarda da kendini göstermektedir. Fotokimyasal reaksiyona bağlı olarak ışıkla polimerize edilen cam iyonomer simanlarda; rezin ağının meydana gelmesi ve dentinde rezinlerin infiltre oldukları bir tabaka oluşması gibi nedenlerden dolayı, su emilimi ve suda

çözünürlük miktarlarının konvansiyonel cam iyonomer simanlardan daha az oldukları bilinmektedir (1,15-17).

Cam iyonomer simanlar toz/likit oranında değişiklikler yapılarak fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri değiştirilebilir bir materyaldir. Cam iyonomer simanların mekanik özelliklerini geliştirmek için poliakrilik asidin modifiye edilmesi, siman tozuna amalgam, rezin, metal ve fiber ilavesi gibi modifikasyonlar yapılmaktadır (2,4,6,18,19-21).

Bor, atom numarası 5 ve kimyasal sembolü B olan bir elementtir. Doğada element formunda değil sıklıkla sodyum ve oksijenle organobor bileşikleri oluşturarak bulunur (22). Bor, hidrojen, karbon, azot veya oksijene kıyasla düşük bir bolluğa sahip olmasına rağmen, çevrede yaygındır ve doğal olarak kayalarda, toprakta ve suda bulunur (23,24). Ortoboratlar gibi B-O veya B-N bağları içeren organobor bileşikleri biyolojik sistemler için büyük önem taşır. Organizmada borun yaklaşık %96'sı yüksüz borik asit [$B(OH)_3$] ve az miktarda borat anyonu [$B(OH)_4$] olarak bulunur (22,25,26). Borik asit, 9.25 pKa'ya sahip zayıf bir Lewis asididir. Bu pKa değeri, borun ligandları ile kovalent bağlar oluşturduğunda düşer ve negatif yüklü tetrahedral borat anyonu oluşur (22).

Hem borik asit hem de borat, riboflavin, adenosin monofosfat, piridoksin, pirimidin nükleotitler, askorbik asit ve beşinci karbon şekeri molekülleri gibi bitişik cis-hidroksil grupları içeren biyomoleküller ile geri dönüşümlü etkileşimler oluşturur. Borat ayrıca hayvanlarda hücrelerde bulunan önemli bir koenzim olan nikotinamid adenin dinükleotide (NAD^+) bağlanır ve fonksiyonlarını etkiler (27-30). Borik asit ve borun sodyum tuzları (boraks, disodyum tetraborat) genellikle antiseptik, bakterisit, sabun ve deterjanlar gibi temizlik maddeleri, koruyucular, yangın geciktiriciler, gübreler, böcek öldürücüler ve herbisitler olarak kullanılır. Bor, cam üretimi, cam elyaf yalıtımı, porselen emaye, seramik camlar ve metal alaşımları gibi birçok endüstriyel uygulamada da kullanılmaktadır (23,31). Dünyadaki başlıca bor yatakları Türkiye ve ABD'de bulunmaktadır ve ayrıca Arjantin, Şili, Rusya, Çin, Peru, Mısır, Irak, Libya, Fas ve Suriye'de de bulunmaktadır (32, 33).

İn vitro, hayvan ve insan deneyleri, borun besinler yoluyla alınabilen biyoaktif bir element olduğunu, böylelikle kemik büyümesini ve merkezi sinir sistemi fonksiyonunu olumlu yönde etkileyen, artritik semptomları hafifleten, hormon aktivitesini kolaylaştıran ve bazı kanser türlerinde riskin azaltılması ile ilişkili olduğunu göstermiştir (34).

Doku mühendisliği ve kemik dokusu rejenerasyonu için kullanılan biyoaktif camlarla yapılan son çalışmalar, borun kemik oluşumu için faydalı olduğuna dair destekleyici kanıtlar sunmaktadır. Biyoaktif camlar bor içermek üzere modifiye edildiğinde kemik oluşumu artar. (35-37). Bu artışın bir kısmı, yara onarımı ve doku mühendisliği için kritik olan anjiyogenez üzerindeki bir etkiden kaynaklanıyor olabilir. Borosilikat biyoaktif cam iyonik çözünme ürünlerinin bıldırcın embriyolarında anjiyogenezi arttırdığı rapor edilmiştir (38).

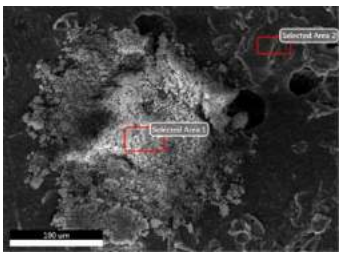
Literatürde borik asitin cam iyonomer simanlara ilave edilmesiyle ilgili çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmanın amacı borik asit ilavesiyle cam iyonomer simanların su absorbsiyonlarının değerlendirilmesidir.

YÖNTEMLER

Çalışmamızda konvansiyonel cam iyonomer siman (Meron, Voco, Cuxhaven, Almanya) ve rezin modifiye cam iyonomer siman (Kavitan LC, Pentron, Spofa Dental, Markova, Çek Cumhuriyeti) kullanıldı. Deneysel olarak cam iyonomer simanların içerisine katılacak olan borlu ürün %99,9'dan fazla borik asit (H_3BO_3- ETİ Maden, Emet Bor İşletmeleri Genel Mdr.) içermektedir. Borik asit tozları 30 mikron partikül boyutuna tungsten öğütücü (HBK 40) ile mekanik olarak öğütüldü.

Cam iyonomer simanın tozuna kütlesel olarak 1/3 oranında borik asit ilavesi yaparak likit ile karıştırıldı. Karıştırılan siman, çapı 10 mm kalınlığı 2 mm disk şeklinde çelik kalıpların içerisine yerleştirildi. Konvansiyonel cam iyonomer siman iki cam arasında kalıpların içinde kendiliğinden polimerize edilirken; rezin modifiye cam iyonomer siman ise iki cam arasında kalıpların içinde ve sadece üst yüzeyden 20 saniye süreyle ışık kaynağı (Light Emitting Diode- LED, Demi plus, Kerr Dental) kullanılarak polimerize edildi.

Borik asitin homojen dağılımını ve kristal yapıya etkisini gözlemlemek için her bir gruptan birer adet örneğin SEM (Scanning electron microscopy) (NOVA NanoSEM 650) görüntüleri Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler ve Araştırmalar Merkezi'nde incelendi. Yüzey yapısında borik asit kümelenmesi olan örnekler çalışma dışı bırakıldı (Resim 1) Örneklerin yüzey homojenitesi ve yüzey yapısı EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) analizi ile değerlendirildi. Örnekler yüksek vakumla kurutulup altınla örnek yüzeyleri kaplanarak analize hazırlandı. Her bir örnek üzerinde 120x-10.000x magnifikasyonlu 20 kV güce sahip probla ölçümler yapıldı. SEM görüntüleri ve yüzey mineral analizleri kaydedildi.



Resim 1: Bor ilave edilen homojen dağılım göstermeyen resin modifiye cam iyonomer siman örneği (100x magnifikasyondaki SEM görüntüsü)

Polimerizasyon sonrası örneklerin ağırlıkları hassas terazi kullanılarak ölçüldü. Örnekler 40 cc distile su içeren karanlık şişelerde ve 37° C etüvde bekletildi. Her materyale ait örneklerin ağırlığındaki değişiklikler 1 saat, 3 saat ve 24 saat sonra karşılaştırıldı.

Çalışmada su emilimi ISO 4049'a uygun olacak şekilde hesaplandı. Su emilimimi için distile su içerisinde, 37°C inkübatörde 24 saat süre ile bekletilen siman örnekleri inkübatörden 1, 3 ve 24 saat sonra çıkarıldı ve diskin her iki yüzü kurulama kağıdı yardımıyla hafif bir şekilde kurulandı. Örneklerin kuru ağırlıkları **''M1''** ve distile suda bekletme ardından kurulandıktan sonraki ağırlıkları **"M2"** mikrogram (µg) cinsinden belirlendi. Örneklerin hacimleri; merkez çaplarına ve kalınlıklarına göre milimetreküp (mm^3) cinsinden hesaplandıktan sonra, örneklerin su emilimi değerleri $\mu g/mm^3$ olacak şekilde hesaplandı (Formül 1).

Su emilimi = **M2-M1/V** (Formül 1)

BULGULAR VE TARTIŞMA

Konvansiyonel cam iyonomer siman (CIS) ve rezin modifiye cam iyonomer siman (RMCIS) gruplarında zaman içerisinde su absorbsiyonu artmıştır.

Tablo 1: Konvansiyonel cam iyonomer siman (CIS), rezin modifiye cam iyonomer siman (RMCIS) ve borik asit ilave edilmiş CIS ve borik asit ilave edilmiş RMCIS örneklerin ağırlıkları

	Başlangıç	1 saat sonra	3 saat sonra	24 saat sonra
CIS	199400 µg	210100 µg	208400 µg	208000 µg
Bor ilave CIS	227600 µg	217600 µg	211700 µg	203000 µg
RMCIS	220200 µg	238700 µg	240400 µg	243400 µg
Bor ilave RMCIS	238000 µg	281100 µg	279400 µg	277600 µg

Örneklerin su emilimi değerleri,

Su emilimi = M2-M1/V (Formül 2)

formülüne uygun olarak μg/mm³ cinsinden hesaplandı (Formül 2). Örneklerin su emilim miktarları (μg/mm³) Tablo 2'de gösterildi.

Tablo 2: Konvansiyonel cam iyonomer siman (CIS), rezin modifiye cam iyonomer siman (RMCIS) ve borik asit ilave edilmiş CIS ve borik asit ilave edilmiş RMCIS örneklerin su emilimlerinin (μg/mm^3) karşılaştırılması

	1 saat sonraki su emilimi	3 saat sonraki su emilimi	24 saat sonraki su emilimi
CIS	68,15 μg/mm³	57,32 μg/mm³	54,77 μg/mm³
Bor ilave CIS	-63,69 μg/mm³	-101,27 μg/mm³	-156,68 μg/mm³
RMCIS	117,83 μg/mm³	128,66 μg/mm³	147,77 μg/mm³
Bor ilave RMCIS	274,52 μg/mm³	263,69 μg/mm³	39,60 μg/mm³

Bor ilave edilen CIS grubunda su absorbsiyonu ilk saatte azalırken 24 saatte artmış ancak örnekler başlangıç ağırlığından daha da hafiflemiştir. Bu durum borik asitin sulu çözelti oluşturması ile açıklanabilir. Bor ilave edilen RMCIS grubunda su absorbsiyonu ilk saatte artarken 24 saatte ise su absorbsiyonu azalmış ancak başlangıç ağırlığından daha düşük ağırlıkta değildir. Bu durum rezin modifiye sistemlerdeki başlatıcı ve polimerleştirici ajanların borik asitle kimyasal reaksiyona girmesi öngörüsüyle açıklanabilir.

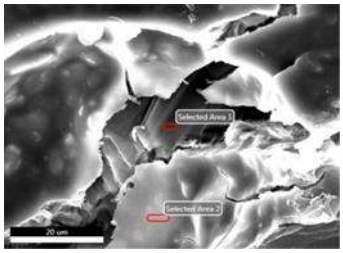
Setrimid veya gümüş nanopartikülleri ilavesinin cam iyonomer simanların antibakteriyel ve fiziksel özellikleri üzerine etkisini araştıran çalışmada cam iyonomer siman materyallere ağırlıkça %1 ve %2 setrimid veya gümüş nanopartikülleri ilave edilmiştir (39). Ağırlıkça % 0.15'e kadar bor nitrit nanotübüllerinin dahil edilmesinin, dental adezivlerin kimyasal ve mekanik özelliklerini geliştirmekle birlikte mineral birikimini de arttırdığı sonucuna varan Degrezia ve ark. (2017) örneklerini kütlesel olarak % 66/33 HEMA-BisGMA kullanılarak hazırlamıştır. Deney gruplarında bor nitrit nanotübülleri ağırlıkça % 0.05, 0.075, 0.1, 0.15 olacak şekilde eklemişlerdir (40). Çalışmamızda kütlesel olarak 1/3 oranında borik asit ilave ederek deney grupları oluşturuldu.

Ito ve ark. (2010) FTIR ve dayanıklılık testlerine tabii tuttukları dental adezivlerin su emilimine ağırlık kaybı ölçüm tekniğiyle bakmışlar ve disk örnekleri 10 mm çaplı 1 mm kalınlıkta teflon kalıp kullanarak hazırlamışlardır. Rezin örnekler 600 mW/cm²'de çalıştırılan dental ışık kaynağı ile yüzeyden 1 mm uzaktan 30 s polimerize etmişlerdir (41). Bu çalışmada 10 mm çaplı 2 mm kalınlıkta çelik kalıplar kullanılarak ve 1100mW/cm²-1330 mW/cm² çalıştırılan ışık kaynağı ile 20 s polimerize ederek örnekler hazırlandı.

Sunulan bu çalışmada örnekler 40 cc distile su içeren karanlık şişelerde ve 37°C etüvde bekletildi. Her materyale ait örneklerin ağırlığındaki değişiklikler 1 saat, 3 saat ve 24 saat sonra ağırlık olarak karşılaştırıldı. Ito ve ark. (2010) 10 ml distile su içeren cam şişelerde 37°C'de örneklerini bekletmişlerdir. Ancak araştırmacılar gün aşırı bir hafta boyunca gravimetrik analiz yapmışlardır (41). Sevil ve ark. (2015) distile su içerisine konan siman örnekleri, 37°C inkübatörde 24 saat süre ile bekletmiş ve 24 saat sonra inkübatörden çıkarılan siman örnekleri kurulama kağıdı yardımıyla hafif bir şekilde kurulayarak ağırlıkça ölçmüşlerdir (39).

Çalışmada su emilimi ISO 4049'a uygun olacak şekilde hesaplandı. Ito ve ark. (2010) hem ağırlık kaybı hem diskin çapı ve kalınlığındaki kaybı değerlendirirken (41) çalışmamızda yalnızca ağırlık kaybını/artışını değerlendirildi.

Degrezia ve ark. (2017) çalışmalarında SEM ve TEM (Transmission electron microscopy) incelemelerinde inorganik doldurucu olarak bor içeren doldurucu rezinlerin kontak açısı, yüzey enerjisi, mikrosertlik ve polimerizasyon dönüşüm derecesine bakmışlardır (40). Çalışmamızda borik asitin kümelenmesi yüzeydeki kristalizasyon yapısına katılımı ve yüzey homojenitesini tespit etmek amacıyla SEM/ EDX analizi yapıldı.(Resim 2-3, Tablo3-4)

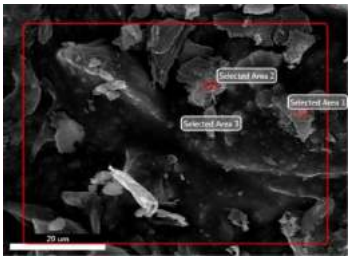


Resim 2: Bor ilave edilen konvansiyonel cam iyonomer simanın SEM analizi görüntüsü

Tablo 3: Bor ilave edilmiş Konvansiyonel CIS örneklerin derin alanlarının SEM-EDX analizi sonuçları (Area 1 ve Area 2)

Element (Area1)	Weight % (Area 1)	Atomic % (Area 1)	Element (Area 2)	Weight % (Area 2)	Atomic % (Area 2)
B K	0.80	1.25	**B K**	1.00	1.57
C K	15.74	22.08	**C K**	20.47	29.01
O K	62.98	66.32	**O K**	47.63	50.69
F K	1.34	1.19	**F K**	6.80	6.10
NaK	0.00	0.00	**NaK**	0.00	0.00
AlK	3.54	2.21	**AlK**	7.01	4.42
SiK	4.25	2.55	**SiK**	7.23	4.38
ClK	0.00	0.00	**ClK**	0.00	0.00
CaK	10.03	4.21	**CaK**	8.63	3.67
I L	1.32	0.17	**I L**	1.24	0.17

Resim 3: Bor ilave edilmiş rezin modifiye cam iyonomer simanın SEM analizi görüntüsü



Tablo 4: Bor ilave edilmiş rezin modifiye cam iyonomer siman örneklerin yüzey alanlarının EDX analizi sonuçları (Selected Area 1 ve 2)

Element (s.area 1)	Weight % (s.area 1)	Atomic % (s.area 1)	Element (s.area 2)	Weight % (s.area 2)	Atomic % (s.area 2)
B K	5.59	8.95	**B K**	13.10	17.69
C K	23.08	33.26	**C K**	25.25	30.70
O K	24.58	26.59	**O K**	49.11	44.83
F K	6.85	6.24	**F K**	1.38	1.06
NaK	3.39	2.55	**NaK**	0.80	0.51
AlK	15.09	9.68	**AlK**	3.36	1.82
SiK	14.77	9.10	**SiK**	3.47	1.80
P K	6.30	3.52	**P K**	3.30	1.55

CIK	0.14	0.07	**CIK**	0.00	0.00
I L	0.21	0.03	**I L**	0.23	0.03

Degrezia ve ark. (2017) boron nitrit içeren örneklerin su emilimini kontakt açısıyla değerlendirmişler. Boron nitrit içeren örneklerde su ve α-bromonaftalenin temas açılarının arttığını ve sonuç olarak kontak açısının polimer matrikse boronnitritler ekledikten sonra azaldığını bildirmişlerdir (40). Çalışmamızda Nicholson ve ark. (1992) ile Toledano ve ark. (2003) (15,42) çalışmalarına benzer şekilde kayıp kütle tekniğini kullanıldı.

ABD Tıp Enstitüsü, Gıda ve Beslenme Kurulu, bor için 20 mg / gün tolere edilebilir bir üst alım düzeyi belirlemiştir (43). Dünya Sağlık Örgütü ilk önce 13 mg / gün'ün güvenli bir üst alım seviyesi (44) olacağını, ancak daha sonra bunu 70 kg bir kişi için vücut ağırlığının 0,4 mg / kg veya yaklaşık 28 mg / gün'e yükselttiğini bildirmiştir (45). European Union, yetişkinler için 10 mg / gün'e eşit olan vücut ağırlığına bağlı olarak toplam bor alımı için daha yüksek bir alım düzeyi olması gerektiğini bildirmiştir (46). Yüksek dozlarda tüketildiğinde gelişimsel ve üreme anormalliklerine neden olabilir (47). Sıçanlar üzerinde yapılan bir çalışma gözlemlenen en düşük yan etki seviyesinin ortaya çıktığını göstermiştir. Bor madeni tesislerinde çalışan insanlarda, ortalama kan bor seviyesi 224 ng/gün'dür ve toksisite belirtileri göstermezler (48). Biz de çalışmamızda günlük toksik dozu aşmayacak şekilde dental simanlara borik asit ilavesi yaptık.

SONUÇLAR

Rezin modifiye cam iyonomer siman örneklerin bor ilavesiyle elde edilen su emilimine dayanıklılığı, bor ilave edilen konvansiyonel cam iyonomer simanlara göre uzun dönemde daha başarılı sonuçlar göstermiştir.

Borik asitin ilavesiyle su emmeyi seven su emdikçe mekanik özellikleri etkilenen materyallere, su emilimini arttırmayacak şekilde suda çözünmeyen borik asit türevleri ilave edilebilecek daha çok çalışmaya ihtiyaç vardır.

Mekanik özelliklerini korurken veya geliştirirken daha biyouyumlu malzemeler geliştirmek, restoratif dişhekimliğinde bir sorun olmaya devam etmektedir.

TEŞEKKÜR

Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Merkezi (İLTEM)' ne teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Mekikoğlu A., Farklı materyaller ilave edilen geleneksel cam iyonomer simanın kırılma tokluğu ve biyoaktivitesinin değerlendirilmesi. Yayımlanmamış doktora tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara, 2011.
2. Moshaverinia A., Ansari S., Moshaverinia M., Roohpour N., Darr J.A., Rehman I., Effects of incorporation of hydroxyapatite and fluoroapatite nanobioceramics into conventional glass ionomer cements (GIC). Acta. Biomater. 4 432-440, 2008.
3. Moshaverinia A., Roohpour N., Rehman I.U., Synthesis and characterization of a novel fast-set proline-derivative-containing glass ionomer cement with enhanced mechanical properties. Acta. Biomater. 5 498-507, 2009.
4. Gu Y.W., Yap A.U., Cheang P., Khor K.A., Effects of incorporation of HA/ZrO($_2$) into glass ionomer cement (GIC). Bio. Mat. 26 713-720, 2005.

5. Guggenberger R., May R., Stefan K.P., New trends in glass ionomer chemistry. Bio. Mat. 19 479-483, 1998.
6. Lucksanasombool P., Higgs W.A.J., Higgs R.J.E.D, Swain M.V., Toughness of glass fibres reinforced glass-ionomer cements. J. Mater. Sci. 37 101-108, 2002.
7. McLean J.W., Nicholson J.W., Wilson A.D., Proposed nomenclature for glass-ionomer dental cements and related materials, Quintessence Int. 25 587-589, 1994.
8. Xie D., Brantley W.A., Culbertson B.M., Wang G., Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. Dent. Mater. 16 129-138, 2000.
9. Albers, H.F., Tooth-colored restoratives: principles and techniques. In: vol. 9th ed.: Hamilton, London: BC Decker Inc., 2002.
10. Nicholson J.W., Chemistry of glass-ionomer cements: a review. Bio. Mat. 19 485-494, 1998.
11. Mitsuhashi A., Hanaoka K., Teranaka T., Fracture toughness of resin-modified glass ionomer restorative materials: effect of powder/liquid ratio and powder particle size reduction on fracture toughness. Dent. Mater. 19 747-757, 2003.
12. Smith D.C., Development of glass-ionomer cement systems. Bio. Mat. 19 467-478, 1998.
13. Toledano M., Osorio E., Osorio R., Garcia-Godoy F., Microleakage of Class V resin modified glass ionomer and compomer restorations. J. Prosthet. Dent. 81 610-615, 1999.
14. Fruits T.J., Miranda F.J., Resin-modified glass ionomers: a new option in restorative dentistry. J. Okla. Dent. Assoc. 86 38-41, 1996.
15. Nicholson J.W., Anstice H.M., McLean J.W., A preliminary report on the effect of storage in water on the properties of commercial light-cured glass-ionomer cements. Br. Dent. J. 173 98-101, 1992.
16. Eliades G., Palaghias G., In vitro characterization of visible light-cured glass ionomer liners. Dent. Mater. 9 198-203, 1993.
17. Küçükeşmen C., Küçükeşmen Ç., Öztaş D., Kaplan R., Farklı tiplerdeki geleneksel ve rezin-modifiye cam iyonomer simanların su emilimi ve suda çözünürlüğü. AÜ. Diş Hek. Fak. Dergisi. 32 23-24, 2005.
18. Kawano F., Kon M., Kobayashi M., Miyai K., Reinforcement effect of short glass fibers with CaO- P_2O_5 -SiO_2 -Al_2O_3 glass on strength of glass-ionomer cement. J. Dent. 29 377-380, 2001.
19. Lucas M.E., Arita K., Nishino M., Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement. Bio. Mat. 24 3787-3794, 2003.
20. Wang Y., Darvell B.W., Hertzian load-bearing capacity of a ceramic-reinforced glass ionomer cement stored wet and dry. Dent. Mater. 25 952-955, 2009.
21. Lohbauer U., Walker J., Nikolaenko S., Reactive fibre reinforced glass ionomer cements. Bio. Mat. 24 2901-2907, 2003.
22. Hunt C.D., Dietary boron: an overview of the evidence for its role in immune function, J. Trace. Elem. Exp. Med. 16 4 291–306, 2003.
23. Woods W.G., An introduction to boron −history, sources, uses, and chemistry, Environ. Health. Perspect. 102 5–11, 1994.
24. Kot F.S., Boron sources, speciation and its potential impact ob health, Rev. Environ. Sci. Bio/Technol. 8 1 3–28, 2009.
25. Bolanos L., Lukaszewski K., Bonilla I., Blevins D., Why boron? Plant. Physiol. Biochem. 42 11 907–912, 2004.
26. Devirian T.A., Volpe S.L., The physiological effects of dietary boron. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 43 2 219–231, 2003.
27. Barranco W.T., Kim D.H., Stella Jr. S.L., Eckhert C.D., Boric acid inhibits stored Ca_2+ release in DU-145 prostate cancer cells, Cell. Biol. Toxicol. 25 4 309–320, 2009.
28. Hunt C.D., Regulation of enzymatic activity − one possible role of dietary boron in higher animals and humans. Biol. Trace. Elem. Res. 66 (1–3) 205–225, 1998.

29. Kim D.H., Marbois B.N., Faull K.F., Eckhert C.D., Esterification of borate with NAD (+) and NADH as studied by electrospray ionization mass spectrometry and B-11NMR spectroscopy. J. Mass. Spectrom. 38 6 632–640, 2003.
30. Hunt C.D., Dietary boron: evidence for essentiality and homeostatic control in humans and animals, Adv. Plant Anim. Boron Nutr. 251–267, 2007.
31. Moore J.A., Callahan M., Chapin R., Daston G.P., Erickson D., Faustman E., et.al., An assessment of boric acid and borax using the IEHR evaluative process for assessing human developmental and reproductive toxicity of agents, Reprod. Toxicol. 11 1 123–160, 1997.
32. Tanaka M., Fujiwara T., Physiological roles and transport mechanisms of boron: perspectives from plants, Pflugers. Arch.-Eur. J. Physiol. 456 4 671–677, 2008.
33. Uluisik I., Karakaya H.C., Koc A., The importance of boron in biological systems. J. Trace Elem. Med. Biol. 45 156–162, 2018.
34. Nielsen F.H., Update on human health effects of boron. J. Trace Elem. Med. Biol. 28 383–387, 2014.
35. Gorustovich A.A., López J.M.P., Guglielmotti M.B., Cabrini R.L., Biological perfor-mance of boron-modified bioactive glass particles implanted in rat tibia bone marrow. Biomed. Mater. 1 100–105, 2006.
36. Xie Z., Liu X., Jia W., Zhang C., Huang W., Wang S., Treatment of osteomyelitis and repair of bone defect by degradable bioactive borate glass releasing vancomycin. J. Cont. Rel. 139 118–126, 2009.
37. Wu C., Miron R., Sculean A., Kaskel S., Doert T., Schulze R., et al. Poliferation, differentiation and gene expression of osteoblasts in boron-containing asso-ciated with dexamethasone deliver from mesporous bioactive glass scaffolds. Bio. Mat. 32 7068–7078, 2011.
38. Durand L.A.H., Vargas G.E., Romero M., Mesones R.V., Lopez M.P., Boccaccini A.R., et al. Angiogenic potential of borosilicate bioactive glass ionic dissolution prod-ucts. In: COLAOB – The 6th Latin American congress of artificial organs and biomaterials. pp: 8, 2012.
39. Akgül S.B., Cetrimide veya gümüş nanopartikülleri ilavesinin cam iyonomer simanın antibakteriyel ve fiziksel özellikleri üzerine etkisinin in-vitro şartlarda incelenmesi. Doktora tezi. Selçuk Üniversitesi, Konya, 2015.
40. Degrazia F. W., Leitune V.C.B., Samuel S.M.W., Collares F.M., Boron nitride nanotubes as novel fillers for improving the properties of dental adhesives. J. Dent. http://dx.doi.org/10.1016/j.jdent.2017.05.013.
41. Ito S., Hoshinoa T., Iijimab M., Tsukamotoa N., Pashleyc D.H., Saitoa T., Water sorption/solubility of self-etching dentin bonding agents. Dent. Mater. 2 6 617–626, 2010.
42. Toledano M, Osorio R, Osorio E, Fuentes V, Prati C, Godoy FG, 2003. Sorption and solubility of resin based restorative dental materials. J Dent, 31, 43-50.
43. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, man-ganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc, National Academy Press, Washington DC, 2001.
44. World Health Organization. Boron. In: Trace elements in human nutrition and health. Geneva: World Health Organization, pp. 175–179, 1996.
45. World Health Organization. International programme on chemical safety. In: Environmental health criteria 204 boron. Geneva: World Health Organization; 1998.
46. European Food Safety Authority. Opinion of the scientific panel on dietetic products, nutrition and allergies on a request from the commission related tothe tolerable upper intake level of boron (sodium borate and boric acid). EFSAJ. 9-0, 1–22, 2004.
47. Pahl M.V., Culver B.D., Strong P.L., Murray F.J., Vaziri N.D., The effect of pregnancy on renal clearance of boron in humans: a study based on normal dietary intake of boron, Toxicol. Sci. 60 2 252–256, 2001.
48. Duydu Y., Başaran N., Bolt H.M., Exposure assessment of boron in Bandırma boric acid production plant, J. Trace. Elem. Med. Biol. 26 (2–3) 161–164, 2012.

The effects of boriding on the cytotoxicity of CoCrW dental crowns

Yakup Uzun[1*], Halim Kovacı [2], Ali Fatih Yetim[3],

Ali Taghizadehghalehjoughi[4], Ayhan Çelik [5]

[1]Kafkas University, vocational school of technical sciences, Kars, Turkey (yuzun25@gmail.com)

[2] Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Erzurum, Turkey (halim.kovaci@atauni.edu.tr)

[3]Erzurum Technical University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Mechanical Engineering, Erzurum, Turkey (fatih.yetim@erzurum.edu.tr)

Ataturk University, Department of Nanoscience and Nanoengineering, Institute of Naturel and Applied Sciences, Erzurum (alitgzd@gmail.com)

[5] Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Erzurum, Turkey (ayhcelik@atauni.edu.tr)

ABSTRACT

In the selection of dental materials, aesthetics, durability and ease of use, as well as biocompatibility is one of the factors to be considered. Dental materials undergo a number of changes in biological media with different mechanisms such as substance accumulation, deterioration, chemical modification or corrosion. These changes affect the biocompatibility of the material. In the study, Crowns were produced from CoCrW powders by selective laser melting method and then boronized at 900 °C 1h and 1000 °C 4h. Then, untreated and boronized samples were kept in the natural environment for 18 months and then samples were subjected to direct contact test method to determine their cytotoxicity. According to the results obtained during cytotoxicity tests, the highest rate of viability was obtained from 900°C 1h boronized sample.
Key words, Boriding, dental material, cytotoxicity

Introduction

Co-Cr based alloys are widely used as implant material in orthopedics and dentistry because of their excellent wear and corrosion resistance and superior mechanical properties. However, implant-associated bacterial infections are considered to be the most serious and destructive complication associated with implant use [1-3]. Biocompatibility is one of the most important factors for the selection of materials used to recover it when a living tissue loses its function. The biological performance of a material placed in live tissue in contact with the organism is expressed by the concept of biocompatibility or tissue compatibility. By placing the material in living tissue, the body interacts with soft or hard tissues. A number of biological tissue reactions occur. The degree of these reactions; depends on the patient, the strength, function and conditions of the material [4-6]. In their environment with dental materials ; material has a very high potential for damaging the material as it undergoes a number of changes with different mechanisms such as substance accumulation, deterioration, chemical modification or corrosion. Such problems arise from risks ranging from general irritation to allergic responses. CoCrW alloys are one of the most preferred metallic biomaterials in orthopedic applications, especially in hip prosthesis and dentistry applications. [7-9.13]. Metal structures used in crown making are exposed to many effects such as fatigue, abrasion and corrosion during their lifetime. Studies have indicated that these effects cause the Cr and Co ions to spread to the body fluid. it is also expressed in these studies that These ions have toxic, allergic and carcinogenic effects [10, 11]. The passage of these materials, harmful metal ions and abrasion residues into the tissues can be prevented by treatment apply on the surface of the material. In

addition, these procedures are very important due to have the economic, social and psychological effects , extending the life of the material [12]. These processes are stated various thermochemical surface processes such as physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD) and sol-gel [13]. The boronizing process can be carried out on the material surface both by thermochemical methods (PVD, CVD, ion implantation or plasma spraying) and thermochemical (solid, liquid, gas and pastry boring). For the purpose of providing multiple surface properties to the material, boronizing is carried out, which can be explained by the use of surface modification techniques. In this study, dental substructures (crowns) were produced from CoCrW powders with selective laser melting method. Then the samples were boronized at 900 ° C 1h and 1000 ° C 4h. The fractured samples were kept in the natural environment for 18 months and the samples were subjected to direct contact test method to determine their cytotoxicity.

Material Methods

The metal models to be used in the place of natural teeth that are presented in Figure 1 were produced to simulate the first maxillary incisor tooth from stainless-steel blocks in a CNC turning lathe.

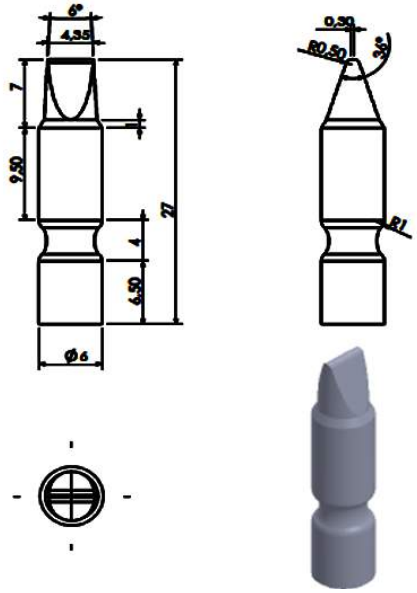


Figure 1. Metal models to be used in the place of natural teeth (Steel Die)

On the metal tooth dice, metal copings were prepared so that the edge ends would stay 1 mm over the steps by SLM (Fig. 2). Crowns was produced in 0.1mm thickness.

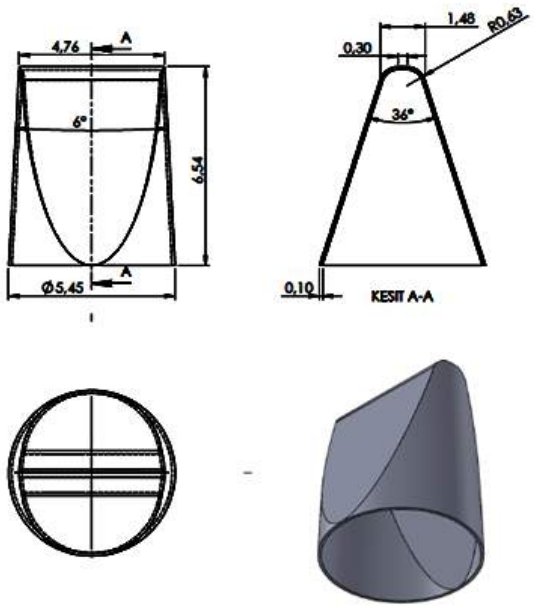


Figure 2. Metal substructures

The produced samples were placed in ceramic pots containing commercial Ekabor 2 powders (Bortec) at equal distances from the pot walls and from each other. In order to prevent possible oxidation at high temperature, Ekrit dust (Bortec) was added on the pot and the mouth of the container was tightly closed. Ceramic pots, together with the samples prepared for the boronizing, were placed in the programmable box furnace. The furnace was heated up to 900°C and 1000°C, and the samples were boronized at these temperatures for 1 and 4 h. When the boronizing process was finished, the furnace door was opened immediately and the samples were cooled down to the room temperature. The surfaces of the boronized samples were mechanically cleaned to remove possible dust residues. After the completion of this process, the procedure of firing the porcelain on the metal substructures was carried out. The procedural steps that were carried out for the unprocessed (not borided) specimens were as the following:

- An oxidization protocol was followed for the unprocessed specimens. The oxidization protocol was carried out with an initial temperature of 600°C, temperature increase of 90°C per minute, initial vacuum temperature of 600°C, final temperature of 980°C at 10 min of non-vacuumed waiting time, 4 min of cooling time and 1 min of drying time.
- After the oxidization process ended, the samples were sand blasted by alumina, and then, an opaquer (VITA wash opaque, Germany) was applied. The opaquer application was carried out at 5 min of drying time, initial temperature of 500°C, initial vacuum temperature of 500°C, final vacuum temperature of 965°C, temperature increase of 60°C per minute, final temperature of 965°C, in-furnace waiting time of 2 min and cooling time of 4 min.
- A coloring opaquer (VITA VMK master opaque, Germany) was applied. The stages of this process were: 5 min of drying was carried out at an initial temperature of 500°C, temperature increase of 65°C per minute, initial vacuum temperature of 460°C, final vacuum temperature of 975°C, final temperature of 975°C, in-furnace waiting time of 2 min and cooling time of 4 min. These processes were repeated two times.
- A primary dentin process was carried out at 7 min of drying time, initial temperature of 490°C, temperature change of 53°C per minute, initial vacuum temperature of 490°C, final vacuum temperature of 425°C, final temperature of 425°C, in-furnace waiting time of 1 min and cooling time of 4 min.

- A secondary dentin process was carried out. In this process, the temperatures were 5°C lower than those in the primary process. The drying time was kept at 5 min. The other procedures were the same as those in the primary dentin process.
- Glazing was performed. For the glazing process, glaze powder and fluid branded Glory Turkey were used. The protocol was carried out at a drying time of 4 min, initial temperature of 600°C, temperature increase of 60°C per minute (there were no vacuums in the glazing process), final temperature of 930°C, waiting time of 1 min and cooling time of 1 min.

Oxidization was not applied on the borided specimens. Other processes were the same as those in the non-borided specimens.

The next application is the measurement of fracture resistances of samples. (Instron 8872) test device was used for mechanical testing. The claws where the samples are to be placed are produced in the form of a special screw with the angle of 135 ° on the CNC machine for all samples to be fixed in the slot. As a force-breaking crusher, steel dies which were previously produced on CNC lathes were used for mutual tooth contact. The samples were loaded with increasing force until fracture occurred. The samples were loaded with increasing force until fracture occurred. Here, for 4 hours at 1000 C, the boronized sample was brittle by being completely ceramic due to the very thin metal thickness. therefore, this sample was not coated in porcelain. Then, metal surfaces with broken ceramic and boronized samples at 1000 C for 4 hours were subjected to a cytokicity test after 18 months of waiting period.

Cytotoxicity Testing

1. Cell Culture medium and solutions to be used;

• DMEM (Dulbecco Sigs Modified Eagle's Medium) (Sigma, Gibco, USA)

• FBS (Fetal bovine Serum sigma aldrich MFCD00132239)

• Trypsin (sigma aldrich no MFCD00130286)

• Antibiotic (penicillin, streptomycin and amphotericin B) (Sigma, Gibco, USA)

2. Cell culture

The cells to be used in the study were obtained from the Medical Pharmacology Department of Atatürk University. The cells from the Krayo tubes were added to the DMEM in a ratio of 1: 1 immediately after the warming process (30-40 seconds in a hot water bath at 45 degrees). then centrifuged at 1200 rpm for 5 minutes at + 4. The collapsed cells were removed and new medium (DMEM, 1/10 FBS, 1% antibiotic) was added and 24-well plate cultivation was performed. On a regular basis, cells were checked every three days and medium was changed. The resulting fibroblast cells are given in figure 3.

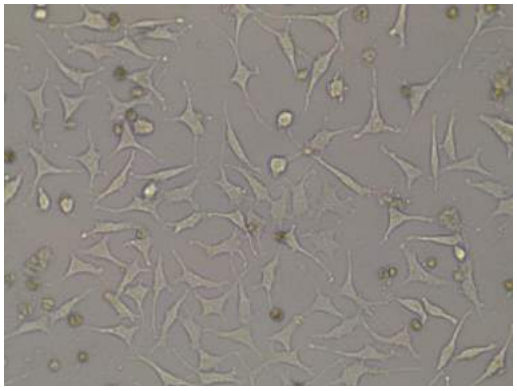


Figure 3. Optained fibroblast cells × 10

3. MTT analysis

In this study, da direct contact test method, was applied in order to determine cytotoxicity of non-treated samples with 900 ° C 1h to 1000 ° C 4h boronized samples, which were kept in natural environment for approximately 18 months. Evaluation of MTT with 3 (4,5-dimethylthiazol-2-yl) - 2,5-diphenyltriazinylbromide (Sigma Aldrich inc, St. Louis, USA) was performed. In order to determine cytotoxicity by MTT test, 5 mg of MTT powder in 1 ml PBS was prepared. The mixture was passed through a 0.20 μm sterile filter (Corning, Wiessbaden, Germany) until the outer surface was coated with aluminum foil and kept at + 4 ° C until it was used. After the media of the incubated cells were withdrawn, previously prepared samples were placed in each well and incubated for 24 hours at 37 °C in 5% CO_2. Thus, the cytotoxic effects of the quantum dots used at the end of 24 hours will be evaluated. After exposure to the samples, MTT solution is added and incubated in the incubator for 4 hours. At the end of this period, 100 kristL of DMSO (Sigma, USA) was added to the wells to dissolve formazene crystals. The absorbance (optical density) was measured at the spectrophotometer (,Quant, Bad Friedrichshall, Biotek) at a wavelength of 570 nm.

Findings And Discussion

Cytotoxicity

Figure 4. shows the cytotoxicity test results of boronized samples under different conditions and Figure 5 shows the images of these samples. In these results; newly produced untreated samples, untreated specimen kept in natural environment for 18 months, 900 ° C 1h boronized sample and 1000 ° C 4h boronized porcelain uncoated sample were used as test material. The thickness of the samples is 0.1mm. The specimen, which has been kept in the natural environment for 18 months without processing, has been applied to the adhesion with ceramic thanks to the applied oxide program and the corrosion resistance of the oxide layer on the surface has been increased. However, the cell viability rate was significantly reduced (fig. 4). Therefore, the application of the oxide program as well as the increase of the oxide layer on the surface after a period of 18 months is a negative situation. Oxidation during ceramic application increased the cytotoxicity of the samples. Although the oxide program was not applied to these samples during ceramic coating, the adhesions were excellent. In addition, during the cytotoxicity tests, the highest values of viability, newly produced untreated samples and 900 ° C 1h boron sample were obtained. 1000 ° C 4h The boronized sample was completely boron diffusion due to its very thin structure. Thus, it has become overly ceramic. In this case, the samples were easily broken. In addition, these samples are broken and represent the properties of the ecabor 2 powder used. These samples were used to determine the cytotoxicity properties of the powder. The cytotoxicity values of the powder used are better than the untreated sample.

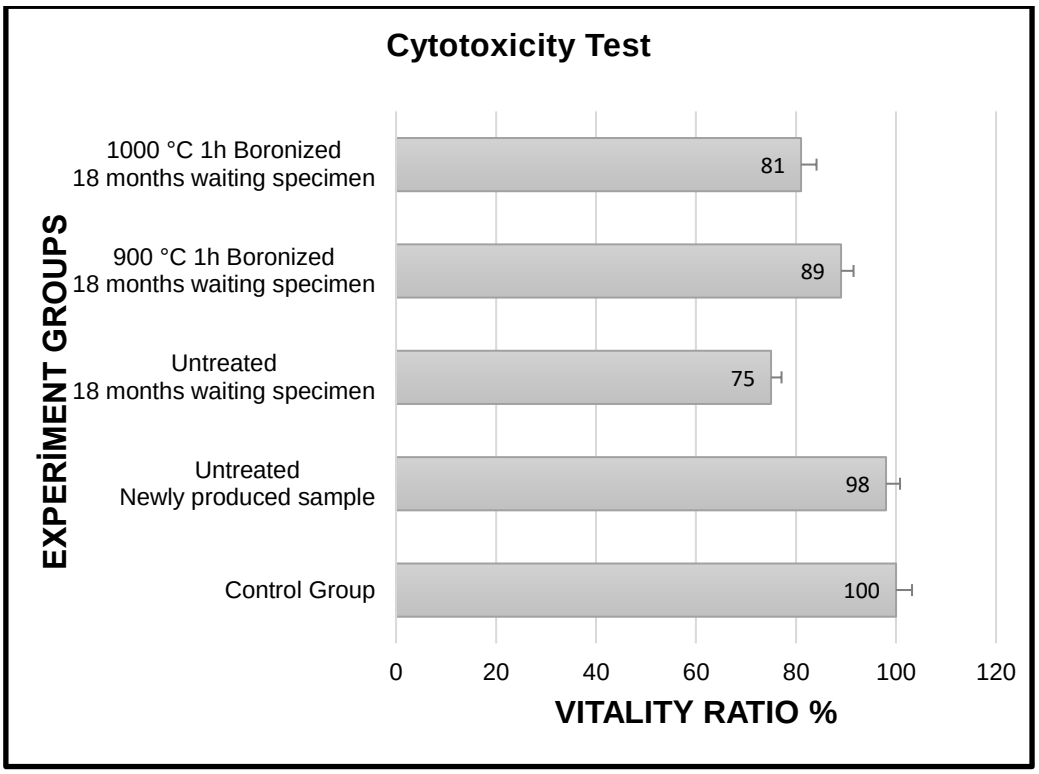


Figure 4. Cytotoxicity test of different materials. (24 hours after material fibroblast exposure MTT test)

In the images given in Fig. 5, the image of the control group and the newly produced materials is the same and is given in an image. Boronized sample results at 900 ° C 1h are very successful and there is no significant difference with control group. However, the toxicity in the results at 1000 ° C 4h boronized sample is slightly higher and the control group has a significant difference in $p < 0.05$.

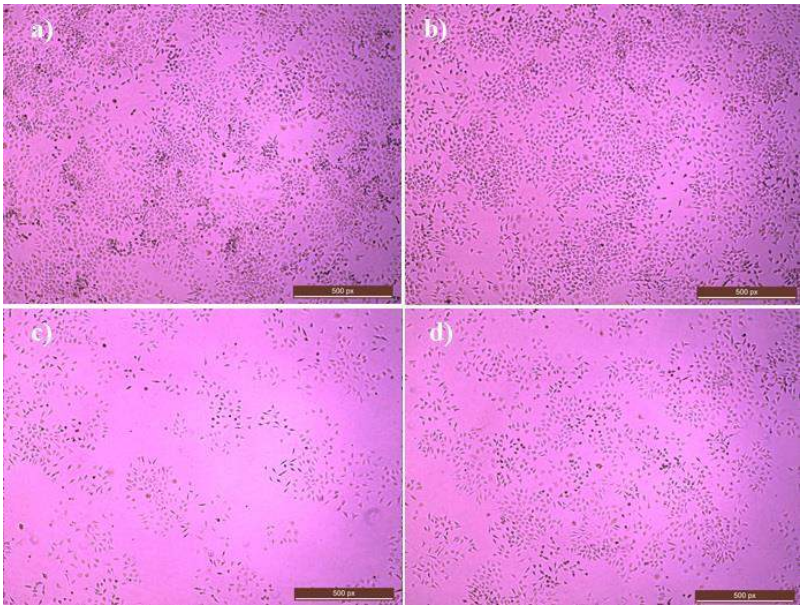


Figure 5. Fibroblast cells after 24 hours exposure to samples. a) Control group and newly produced, unprocessed sample b) 900 ° C 1h Boronized, 18 months waited c) untreated 18 months waited d) 1000 ° C 4h Piped 18 months waited sample image

Results

The results of this study, which investigated the cytotoxicity of CoCrW metal substructures (crowns) produced by selective laser melting method, are summarized as follows.

• oxidation applied to the untreated sample during the cytotoxicity test was determined to increase live cell death.

• No oxidation has been carried out on boronized samples. Moreover, boronized samples did not form an excess oxide layer on the surface due to passivation. thus, the biocompatibility of boronized samples has increased compared to untreated samples.

• According to the results obtained during cytotoxicity tests, the highest rate of viability was obtained from 900°C 1h boronized sample.

Thanks

Full moon dental laboratory personnel and Vezneli A.Ş. I would like to thank Mr. Salih VEZNELİ, chairman of the board

References

[1] Demir, A.G., Previtali, B. Additive manufacturing of cardiovascular CoCr stents by selective laser melting. Mater. Des. 119, 338–350. 2017

[2] Yamanaka, K., Mori, M., Chiba, A. Refinement of solidification microstructures by carbon addition in biomedical Co–28Cr–9W–1Si alloys. Mater. Lett. 116, 82–85. 2014.

[3] Achtman M. Wagner, M. Microbial diversity and the genetic nature of microbial species. Nat. Rev. Microbiol. 6, 431–440. 2008

[4] Wataha JC. Principles of biocompatibility for dental practioners. J Prosth Dent; 86: 203-9. 2001

[5] Uzun İH, Bayındır F. Testing procedures for biocompatibility of dental materials. Gazi Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi Dergisi; 28: 115-22. 2011

[6] Yıldırım ZS, Bakır EP, Bakır Ş, Aydın MS, Diş hekimliğinde biyouyumluluk ve değerlendirme yöntemleri. Selcuk Dent J,; 4: 162-169. 2017

[7] J.B. Park, The biomedical engineering handbook, in: Joseph D. Bronzino (Ed.), Section IV—Biomaterials, 2nd Ed, CRC Press LLC, Florida, 2000.

[8] J.B. Park, Y.K. Kim, The biomedical engineering handbook, in: Joseph D. Bronzino (Ed.), 37.3 — CoCr Alloys, 2nd Ed, CRC Press LLC, Florida, 2000.

[9] Salou, L. A., Hoornaert, G., Louarn, P. L.,. Enhanced osseointegration of titanium implants with nanostructured surfaces: an experimental study in rabbits. Acta Biomater, 11, 494–502. 2015

[10] Hussein, M. Mohammed, A. Al-Aqeeli, N. 2015. Wear Characteristics of Metallic Biomaterials: A Review. Materials, 8, 2749-68. 2015

[11] Sun, Y. Dearnley, P.A. Tribocorrosion Behavior Of Duplex S/Cr(N) And S/Cr(C) Coatings On CoCrMo Alloy In 0.89 % NaCl Solution. Journal Of Bio- And Tribo-Corrosion, 1. 2014.

[12] Shah, F.A., Omar, O., Suska, F., Snis, A., Matic, A., Emanuelsson, L., et al. Long-term osseointegration of 3D printed CoCr constructs with an interconnected open pore architecture prepared by electron beam melting. Acta Biomater, 36, 296–309. 2016

[13] Uzun Y, Kovacı H, Yetim, AF, Çelik A. Effect of boronizing on the structural, mechanical and tribological properties of CoCrW dental alloy produced by selective laser melting. Industrial Lubrication and Tribology 2018. Available at: https://www.emeraldinsight.com/doi/abs/10.1108/ILT-07-2018-0274.

Biyomimetik Boronik Asit Kopolimerlerinin Hazırlanması ve Adezyon Özelliklerinin İrdelenmesi

Turgay SEÇKİN[1] , Nilüfer KIVILCIM[2]

[1]İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Malatya (turgay.seckin@inonu.edu.tr)

[2]İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Malatya (nilufer.kivilcim@inonu.edu.tr)

ÖZET

Bu çalışmada biyo-kompozitler ve 'self-etching' yapıştırıcılarında kullanılmak üzere boronik asit, dopamin, fosfonik asit grupları içeren yeni monomerler sentezlenerek monomer yapısının monomerlerin reaktifliklerine, polimer ve adezyon özelliklerine etkileri ve hazırlanan bu polimerlerin diş dolgu malzemesi ve diş yapıştırıcı olabilirliği araştırılmıştır.

Hazırlanan polişmerlerde, biyolojik doku ile bağ yapabilme, kompozit ya da adezyon bileşiminde çözünebilme, yüksek homo- ve ko- ve terpolimerleşme hızı, düşük hacimce çekme, hidrolize dayanıklılık, yüksek mekanik özellikleri elde edilmiştir. Biyouyumlu kompozit oluşturan polimerlerin kullanım alanları çeşitlilik göstermesine rağmen bu çalışmada hedef yüksek adezyon, self etching ve iyonik olabilen yapıların ter veya kopolimer olarak elde edilmesidir. Bu amaç doğrultusunda, monomer yapısı ile reaktiflik, polimer ve adezyon özellikleri arasındaki ilişkiyi irdelenmiştir. Monomerlerin i) boronik asit ya da dopamin grupları içermesinin, ii) boronik ya da fosfonik asit grupları içermesinin, iii) boronik grubunun yapısındaki farklılıkların, iv) terpolimerik yapısal farklılıkların v) boronik asit grubunun kopolimer içerisinde sağladığı mekanik farklılıkların getirdiği değişiklikler belirlenmiştir.

Biyomimetik adezif özellik sağlayacak olan dopamin metakrilat monomeri sentezlenmiştir. Daha sonra boronik asit ve fosfonik asit grupları taşıyan vinil monomerler sentezlenmiştir. Monomerler elementel analiz, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FTIR spektroskopileri kullanılarak karakterize edilmiştir. Monomerlerin homopolimerleşme, ve kopolimerleşme özellikleri belirlenmiştir. Polimerlerin yapısal karakterizasyonları FTIR, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) , Atomik Force Microscopy (AFM), termal analiz (TGA-DTA-DSC) teknikleri ile saptanmıştır. Ayrıca polimerlerin mekanik ve yapışkanlık ölçümleri yapılmıştır. Bu monomerler kullanılarak hazırlanacak adezyon sistemlerinin mine ve dentine olan bağlanma dayanıklılık testleri belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Biopolimerler, boronik asit, biyo adezif, aşınma, biyo-kompozit.

ABSTRACT

In this work, boronic acid, dopamine and phosphonic acid monomers were synthesized and used to prepare biocomposites with self-etching adhesives properties. The effect of monomer reactivity on the adhesion properties of the both polymers and copolymers were investigated. Adhesive biocomposites capable of great binding affinity for biological tissue showed excellent solubility. High polymerization rate was chose either homo- or co- polymerization and terpolymerization in order to obtain low shrinkage in volume, hydrolytic stability and high mechanical properties.

In this work biomimetic boronic acid copolymers capable of adhesion properties were prepared. In order to achieve this phonema monomer reactivity is related with the adhesion and etching properties. In this respect, i) boronic acid and dopamine ii) boronic and phosphonic acid iii) boronic acid derivatives iv) terpolymerization and structural differences v) the effect of boronic acid in copolymers were questioned and replied in this manner.

In this study, firstly dopamine containing monomer was synthesized. Then, boronic acid and phosphonic acid containing monomers were prepared, Finaly, monomers were identified with ^{1}H-

NMR, ^{13}C-NMR and FT-IR. Biomimetic materials characterization were made by using conventional techniques such as; FT-IR, gel permeation chromatography (GPC), atomic force microscopy (AFM), thermal analysis (TGA, DTA and DSC). Mechanical and adhesion properties of the polymers were also measured. Binding affinity of polymers to dentine and bone mineral were optimized

Key words: Biopolymers, boronic acid, bio-adhesion, self-etching,

GİRİŞ

Günlük hayatımızın bir parçası olan plastik ürünler, kanıtlanmış pek çok dezavantajlarına rağmen; kolay biçim alma, elastikiyet, taşımada rahatlık ve ekonomik olma gibi nedenlerden dolayı tercih edilen malzemeler olmuştur. Hatta sahip oldukları temel özelliklerin yapılarındaki grup ve moleküllere bağlı olarak kolayca değiştirilebilmesi polimerlerin uygulama alanlarını her geçen gün arttırmaktadır. Günümüzde boyadan, yüzey kaplamalarına, elektronikten yüksek sıcaklığa dayanıklı motor parçalarının üretimine kadar pek çok alanda polimerik malzemeler rahatlıkla kullanılabilmektedir. Bu alanların en önemlilerinden bir tanesi de yapıştırıcı malzemelerin üretilmesidir. Adesiv yapıştırıcı malzemeler alanında polimerlerin hiçbir alternatifi bulunmamaktadır. Günümüzde daha güçlü adezyon gösteren, biyouyumlu ya da antibakteriyel özellikli yapıştırıcılar oldukça önemli bir çalışma alanıdır. Yaşamın tüm alanlarında olduğu gibi bu alanda da pek çok araştırma doğadan esinlenmektedir.

Özellikle ağız içi ve vucüt içindeki ıslak ortamlarda yapışma sağlayacak yapıştırıcıların üretilmesinde istridyelerin tutunma sağlama mekanizması taklit edilmeye çalışılmaktadır. Bu proteinin yapısında L-dopa yan grupları içermekte ve bu gruplar sayesinde herhangi bir yüzeye rahatlıkla tutunabilmektedir. Bu çalışma kapsamında güçlü ve ıslak yüzeylerde tutunma sağlayabilecek L-dopa benzeri gruplar içeren sentetik yapıştırıcılar elde edilmeye çalışılmıştır. Bu temel özelliklerin yanında biyouyumluluk, biyokararlılık ve antibakteriyel özelliklerde yapılara eklenmiştir.

Boronik asit trivalent bor atomunun bir alkil veya aril grubuna bağlanması ile oluşan çift hidroksil grubu içeren R-B$(OH)_2$ yapısındaki bileşiktir [1]. Karboksilik asit doğal olarak var olduğu halde boronik asit doğal olarak bulunmaz ve sentez ile hazırlanması gereklidir. Değişen reaktivite ve kararlılığı nedeniyle 1860 yılından beri literatürde görülmektedir [2-3]. C-C bağ oluşumları, asit katalizörleri, asimetrik sentez karbohidrat sentezi, metal-kataliz, moleküler sensör ve terapatik madde, enzim inhibitörü ve çok sayıda yeni malzemeler boronik asitin reaktif olmasından dolayı hazırlanmaktadır.

Biyo-medikal malzeme üretiminde boronik asit bu eşsiz özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. Bor üzerindeki boş "p" orbitali Lewis asitliği sağlamakta ve sp^2 den sp^3 yapısına dönüşüm Lewis bazı yanında gerçekleşmektedir [4]. Sulu çözeltilerde bu değişim oluşmakta ve nötral trigonal bor anyonik tetrahedral geometriye dönüşmektedir[5-6]. Literatürde verilen polimerik boronik asitler (Ph-B$(OH)_2$ yapısındadır[7,8]. Fenil halkasında takılan sübstitüentler pKa değerini değiştirmekte ve bu tür bileşikler fizyolik pH aralığında kullanılabilmektedir[7-9].

Boronik asitlerin biyokimyasal alanda kullanılabilmesi ve önem kazanması 1,2- veya 1,3-diol ile verdikleri tersinir kovalent komplekslerdir[10]. 1,2-diol veya 1,3-diol ile etkileştirildiğinde hidrolitik olarak kararlı halkalı boranat esterleri oluşmaktadır. Polimerik bornik asitler için oluşan poli-anyon cevap verebilir "di-ol" cevaplı davranışlara dönüşmektedir[11-12].

Borik asit içeren maddelerin toksik olmamasından ötürü canlı için kullanılması, bu tür bileşiklerin tıp alanında malzeme geliştirmek için yoğun kullanımı da beraberinde getirmiştir. Bor, birçok besin maddesinde ve çok sayıda tüketim malzemesinde kullanılabilen bir malzemedir [13]. Boronik asit içeren birçok polimerik malzeme tıbbi amaçlar için kullanılmaktadır. İlaç salınım sistemlerinde çoklu valens yapısında olmasından dolayı poli boronik asit yapısı önemli avantajlar yaratmaktadır [14]. Boronik asit polimerleri uyarı-cevap yapısında uygulama alanı bulduğu gibi kendiliğinden

iyileşebilen malzemeler, terapatik ajanlar, ilaç salınım sistemleri, nükleotit adsorbanı ve şeker ve glikoproteinler için sensör olarak kullanılmaktadır [15-16].

Bu çalışma genel anlamı ile boronik asit grupları taşıyan katılma türü kopolimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve adesiv özelliklerinin incelenmesini amaçlamaktadır. Bu kapsam doğrultusunda hazırlanan polimerik malzemeler ticari olarak mevcut diş dolguları ve diş yapıştırıcılarına alternatif ve iyileştirilmiş bir ürün olacaktır. Hazırlanan bu ürünlerde aranan temel özellikler düşük toksisite, biyouyumluluk, yüksek mekanik dayanım ve yüksek adezyon gücüdür. Bu nedenle özellikle kopolimer yapısını oluşturacak monomer seçimlerinde yapıyı oluşturacak birimler sonuç ürünün toksisitesini azaltacak ve yapışma özelliğini çoğaltacak şekilde tasarlanmıştır.

Bu çalışmada biyo-kompozitler ve 'self-etching' yapıştırıcılarında kullanılmak üzere boronik asit, dopamin, fosfonik asit grupları içeren yeni monomerler sentezlenerek monomer yapısının monomerlerin reaktifliklerine, polimer ve adezyon özelliklerine etkileri belirlenmiştir. Özellikle hazırlanan bu polimerlerin diş dolgu malzemesi ve diş yapıştırıcı olarak tasarımı gerçekleştirilmiş ve *in vitro* olarak test edilmiştir.

YÖNTEMLER

Çalışma kapsamında poliolefin yapısında biyomimetik, biyouyumlu ve yüksek yapışkanlık özelliğe sahip dental yapıştırıcılar sentezlenmiştir. Bu çalışmalarda radikalik ve kontrollü polimerizasyon teknikleri uygulanmış olup, olefin yapısında farklı fonksiyonel gruplara sahip üç monomer kullanılmıştır. Bu monomerlerde farklı oranlar kullanılarak farklı yapı ve özelliklerde terpolimerler hazırlanmıştır. Özellikle bor katkılı diş dolgu maddelerinin sentezi sırasında dolgu yapısını güçlendirmek ve dolgu sertliğini arttırmak için kullanılacak olan bor katkılı polimerler hazırlandı.

Bunun için midyelerin deniz içinde yapışmalarını sağlayan dopamin ünitelerinin benzeri olan 4-dihidroksifenil grubu taşıyacak biçimde monomer sentezleri gerçekleştirilmiştir. *N*-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamit ve kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu sentezlerde radikalik katılma polimerizasyon metodu kullanıldı. Öncelikle elde edilen vinil monomeri homo oluşturacak şekilde polimerler hazırlanmıştır.

N-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamit sentezi

$Na_2B_4O_7$ ve $NaHCO_3$ saf su içerisinde çözüldükten sonra azot atmosferi altında dopamin-HCl (52,8 mmol) THF içerisinde çözülerek eklendi. pH 8'ye ayarlanarak 12 saat oda sıcaklığında reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen karışım etilasetat ile iki kez yıkandı. Bu faz pH: 2 olacak şekilde asitliği düzenlendi ve etil asetat ile iki kere yıkandı. Çözelti döner buharlaştırıcıda kurutuldu. Sağlanan çözelti içerisine 250 mL hegzan konularak kahverengi bir katı elde edildi. Bu katı 20 mL etilasetat ve 300 mL hegzan içerisinde yeniden kristallendirildi. Süzülerek ayrılan kristaller vakum etüvünde 40°C'de bir gece kurutuldu.

N-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamit homopolimer ve kopolimerlerinin sentezi

Çalışma kapsamında biyomimetik yapışma sağlayıcı grup olarak *N*-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamit grubu (DHMA) kullanıldı. Bu monomer öncelikle homopolimer formunda kontrolüü ve kontrolsüz olarak polimerize edildi.

Elde edilen *N*-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamidin kopolimerleşmeye uyumluluğunun belirlenmesi için metil metakrilat ile polimerizasyonu gerçekleştirildi. İki monomer öncelikle eş molar olarak alındı ve 15 mL THF içerisinde çözüldü. 0,01 g AIBN eklenerek 80°C'de 3 saat refluks edildi. Elde edilen polimer metanol ilavesi ile çöktürüldü ve vakum etüvünde 50°C'de kurutuldu.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında farklı yapısal özelliklerde terpolimer yapısında poliolefinler dental yapıştırıcı olarak sentezlenmiş olup elde edilen polimerler FTIR, DSC, TGA, DTA, NMR, elementel analiz ve sıvı temas ölçüm yöntemlerinin bir kombinasyonu ile yapısal olarak tanımlanmıştır. Bu sentezlerde elde edilen polimerlere ait yüzey morfolojileri AFM analiz tekniği ile belirlenmiştir.

Çekme ve Yapışkanlık Testleri

Çalışma kapsamında elde edilen polimerlerin çekme ve yapışkanlık testleri ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda Sundo-SH-500 Dijital dinamometre ve standı kullanılmıştır. 0.2 g tartılan örnek, 2x2 cm^2 alan olacak şekilde alüminyum plakalara uygulanıp 1 ve 24 saat beklendikten sonra ölçümler gerçekleştirilmiştir. Sonuçlarda uygulanan kuvvet Newton (N) olarak verilmektedir. Ayrıca sonuçlar literatürle kıyaslama yapılabilmesi için kPa dönüştürülerek de verilmiştir.

Dental Yapıştırıcıların Biyobozunurluk Testleri

Deney için 0.1 g polimer örneklerinin 1cm çapındaki filmleri kullanılmıştır. Örnekler 50 mM pH:7,4 olan PBS tamponunda 37°C' de inkübe edilmiştir. Ölçümler 1, 2, 3, 4, 6 ve 8. haftalarda gerçekleştirilerek % kaybolan kütle miktarı hesaplanarak verilmiştir. Deney her örnek için 3 tekrarlı olarak çalışılmıştır. Ayrıca biyobozunurluk süreci FTIR ve AFM görüntüleri ile de doğrulanmıştır.

Bovine Serum Albümin (BSA) ve Fibrinojen Adsorpsiyonu Özelliklerinin Ölçülmesi

Sentezlenmiş polimerlerden 1cm çapında filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmler önce 1 saat boyunca PBS tamponunda bekletilerek yıkanmış ve 0,32 μg/mL BSA ve 0,03 μg/mL fibrinojen içeren 5 mL çözeltide sırasıyla 16 saat ve 3 saat adsorpsiyon için bekletilmiştir. Daha sonra filmler protein çözeltilerinden çıkarılarak PBS tamponu ile iki kez yıkanmıştır. Filmlere tutturulan proteinleri almak için filmler % 1'lik SDS çözeltisinin 1 mL' sinde 3 saat bekletilmiştir. Adsorbe edilen protein miktarları μg protein/ cm^2 yüzey alanı olarak verilmiştir. Çalışmalar dört tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçlar GraphPad Prism 5.0 programı kullanılarak istatistiksel olarak da değerlendirilmiştir.

AFM Ölçümleri

Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) görüntüleri, hazırlanan dental yapıştırıcıların yapışma öncesi ve sonrası yüzey topolojisi hakkında bilgileri elde edilmek için çalışılmıştır. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) ölçümlerini Park Systems XE-100E model AFM cihazı ile alınmıştır.

N-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamit (DHMA) ve etilmetakrilat (EMA) kopolimer sentezi ve kopolimer tepkinlik oranını belirlenmesi;

Yapılan çalışmasında *N*-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamidin etilmetakrilat ile değişik oranlardaki kopolimerleri uygun çözücüler içinde AIBN veya ATRPyöntemi kullanılarak hazırlanmıştır.

Kopolimer bileşimleri azot elementi farkından elementel analiz ile belirlenmiştir. Monomer tepkinlik oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen Tüdös (KT) metodlarıyla ve lineer olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli hesaplanmıştır. Kopolimerlerin FTIR ve ^{1}H-NMR spektrumları yorumlanmış, camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile termal kararlılıkları TGA ile ve molekül ağırlıkları GPC ile belirlenmiştir.
Kopolimer tepkinlik oranlarının belirlenmesinde Tablo 1'de bulunan monomer oranları kullanıldı.

Tablo 1. DHMA ve EMA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri.

Örnek	%(DHMA)mol	%(EMA)	DHMA	EMA
1	0	100	0	1,140
2	10	90	0,365	1,026
3	30	70	1,095	0,798
4	50	50	1,825	0,570
5	70	30	2,555	0,342
6	90	10	3,285	0,114
7	100	0	3,65	0

DHMA ve etilmetakrilat (EMA) monomerlerinden Tablo 1'de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı. Bunun için 7 adet deney tüpüne tablolarda belirtilen miktarlarda monomerler kondu. Toplam monomer miktarının %1'i oranında (0.44055 g) AIBN (başlatıcı; Azobisizobütironitril) 9 mL toluen içinde çözüldü ve monomer bulunan polimer tüplerinin her birine 1 er mL ilave edildi. Daha sonra deney tüplerinin her birinden argon gazı geçirildi.. Bu tüpler su banyosuna konularak 80°C'de 3 saat kadar polimerleşmenin gerçekleşmesi sağlandı. 3 saat sonunda tüpler su banyosundan alındı ve soğutularak reaksiyon durduruldu. Hazırlanan kopolimerler suda çöktürüldü. Metanol ile yıkandı. Vakum etüvünde 40°C'de kurutuldu. (Elementel analiz; Hesaplanan: C: 64.48, H: 7.46, N: 4.18 ve Bulunan: C: 65.38, H: 7,88, N: 4,72) Öncelikle yapısal karakterizasyonlar gerçekleştirildi. Spektrum incelendiğinde 3070 cm^{-1} 'de ve 1600-1513 cm^{-1} aralığında görülen pikler sırasıyla DHMA'dan gelen OH gerilme titreşimleri ve karakteristik olan aromatik C-H ve C=C bağlarından kaynaklanmaktadır. 2953cm^{-1} 'deki pik alifatik C-H, 1740 cm^{-1} ' deki pik ester karbonil (C=O) grubuna, 1144 cm^{-1}' deki pik C-O-C bağına ait gerilme titreşimleridir. 952-648 cm^{-1} aralığında C-H eğilme titreşimleri. 1404 cm^{-1}' de görülen pik DHMA'dan gelen amit grubu için karakteristik olan –C-N bağlarından kaynaklanmaktadır.

Elde edilen kopolimerlerin termal kararlılıkları TGA ile belirlenirken yumuşama sıcaklıkları DSC termogramları ile belirlendi. Polimerlerin TGA termogramlarında iki temel kütle kaybı söz konusudur. Birinci kütle kaybı 150-180°C arasında gerçekleşen dehidratasyondan kaynaklı kütle kaybı değeridir. İkinci kütle kaybı ise polimerik yapının bozulmasından kaynaklı ısıl oksidasyondur. Birinci kütle kaybı değeri özellikle etilmetakrilat gruplarından kaynaklandığı için kopolimer yapısındaki etilmetakrilat miktarı azaldıkça kütle kaybının miktarı da düzenli olarak azalmaktadır.
Proje kapsamında polimerik yapıların camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile saptanmıştır. Saf PEMA 28,45°C'lik Tg değerine sahip iken etilmetakrilat gruplarının polimer yapısına girmesi ile polimerin polaritesi ve zincirler arası etkileşimler artmakta ve daha sert bir zincir yapısı oluşmaktadır. Bu nedenle kopolimerlerin Tg değerleri artmaktadır.

_N_-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamit (DHMA) ve vinilboronik asit (VBA) kopolimer sentezi ve kopolimer tepkinlik oranını belirlenmesi;

Polimer yapıya mekanik dayanımı arttırmak ve antibakteriyel özellik sağlamak amacı ile bor katkısı düşünülmüştür ve bor yapısı ise vinil boronik asit yada p-vinilbenzil boronik asit şeklinde uygulanmıştır. Öncelikle vinil boronik asit etkisi çalışılmış ve deneysel parametreler optimize edildikten sonra sonuç bir ürün geliştirmek için, ter polimer yapısında vinil boronik asit ya da p-vinilbenzil boronik asit grupları ayrı ayrı kullanılmıştır.

Bu nedenle *N*-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamid'in vinilboronik asit değişik oranlardaki kopolimerleri toluen çözeltisinde %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak hazırlanmıştır. Burada hazırlanan kopolimer öncül bir kopolimer olup vinilboronik asit ile DHMA arasındaki tepkinlik

ilişkisini, yorumlamak için gerçekleştirilmiştir. Kopolimer bileşimleri azot elementi farkından elementel analiz ile belirlenmiştir. Monomer tepkinlik oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen Tüdös (KT) metodlarıyla ve doğrusal olmayan değişkenlerdeki hata metodu modeli hesaplanmıştır. Kopolimerlerin FTIR, elementel analiz ve ^{1}H-NMR spektrumları yorumlanmış, camsı geçiş sıcaklıkları DSC ve termal kararlılıkları TGA ile belirlenmiştir.
Kopolimer tepkinlik oranlarının belirlenmesinde Tablo 2'de bulunan monomer oranları kullanıldı.

Tablo 2. DHMA ve VBA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri.

Örnek	%(DHMA)mol	%(VBA)	DHMA	VBA
1	0	100	0	0,710
2	10	90	0,365	0,639
3	30	70	1,095	0,497
4	50	50	0,825	0,355
5	70	30	2,555	0,213
6	90	10	3,285	0,071
7	100	0	3,651	0

DHMA ve VBA monomerlerinden Tablo 2'de belirtilen miktarlarda alınarak kopolimerler hazırlandı. Bu sentezlerde etilmetakrilat sentezinde belirtildiği gibi toplam monomer miktarının %1'i oranında (0.44055 g) AIBN (başlatıcı; Azobisizobütironitril) 9 ml toluen içinde çözüldü ve monomer bulunan polimer tüplerinin her birine 1 er ml ilave edildi. Daha sonra deney tüplerinden argon gazı geçirilerek inert bir ortam sağlandı. Tüplerin ağızları hava almayacak biçimde kapatıldı. Bu tüpler su banyosuna konularak 80°C'de 3 saat kadar polimerleştirildi. 5 saat sonunda tüpler su banyosundan alındı ve soğutularak reaksiyon durduruldu. Hazırlanan kopolimerler suda çöktürüldü. Sonuç ürün etil alkol ile iki kere yıkandı vakum etüvünde 45°C'de kurutuldu. Elementel analiz; Hesaplanan: C: 58.67, H: 7.17, N: 4.56 ve Bulunan: C: 59.82, H: 7.81, N: 4.68)

_N_-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamit (DHMA) ve vinilfosfonik asit (VFA) kopolimer sentezi ve kopolimer tepkinlik oranını belirlenmesi;

Çalışma kapsamında sentezlenen polimerler diş dolgusu ve diş yapıştırıcısı olarak tasarlandığı için biyouyumluluklarının yüksek olması gerekmektedir. Bu ürünlerin biyouyumluluklarını arttırmak için yapısına hücre zarı fosfat tabakalarına uygun fosfat grupları taşıyan polimerler hazırlandı. Bu sentezler için *N*-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamidin vinilfosfonik asit değişik oranlardaki kopolimerleri toluen çözeltisinde %1 oranında AIBN başlatıcısı kullanılarak hazırlanmıştır. Burada hazırlanan kopolimerler tasarımı yapılan gerçek diş dolgu maddelerinin yapısında değerlendirilmek üzere öncül bir kopolimer olup vinilfosfonik asidin DHMA ile reaksiyonu sırasındaki tepkinlik ilişkisini belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Kopolimer bileşimleri azot elementi farkından elementel analiz ile belirlenmiştir. Monomer tepkinlik oranları Fineman-Ross (F-R) ve Kelen Tüdös (KT) metodlarıyla hesaplanmıştır. Kopolimerlerin FTIR, elementel analiz ve ^{1}H-NMR spektrumları yorumlanmış, camsı geçiş sıcaklıkları DSC ve termal kararlılıkları TGA ile belirlenmiştir. Kopolimer tepkinlik oranlarının belirlenmesinde Tablo 3'de bulunan monomer oranları kullanıldı.

Tablo 3. DHMA ve VFA Monomerlerinin Başlangıç Bileşimleri.

Örnek	%(DHMA)mol	%(VBA)	DHMA	VFA
1	0	100	0	1,081
2	10	90	0,365	0,972
3	30	70	1,095	0,756
4	50	50	0,825	0,541
5	70	30	2,555	0,324
6	90	10	3,285	0,108
7	100	0	3,651	0

DHMA ve VFA monomerleri Tablo 3'de belirtilen miktarlarda alınarak 7 ayrı reaksiyon tüpünde polimerleştirildi. Bu sentezlerde genel radikalik katılma reaksiyonu şartları kullanılarak toplam monomer miktarının %1'i oranında AIBN 9 mL toluen içinde çözüldü ve monomer bulunan polimer tüplerinin her birine 1 er mL ilave edildi. Daha sonra deney tüpleri argon gazı ile oksijenden temizlendi. Tüplerin ağızları hava almayacak biçimde kapatıldı. Bu tüpler su banyosuna konularak 80°C'de 4,5 saat kadar polimerleştirildi. 4,5 saat sonunda tüpler su banyosundan alındı ve soğutularak reaksiyon durduruldu. Hazırlanan kopolimerler suda çöktürüldü. Sonuç ürün etil alkol ile iki kere yıkandı vakum etüvünde 45°C'de kurutuldu. (Elementel analiz; Hesaplanan: C: 52.47, H: 6.42, N: 4.08 ve Bulunan: C: 52.91, H: 6.78, N: 4.57)

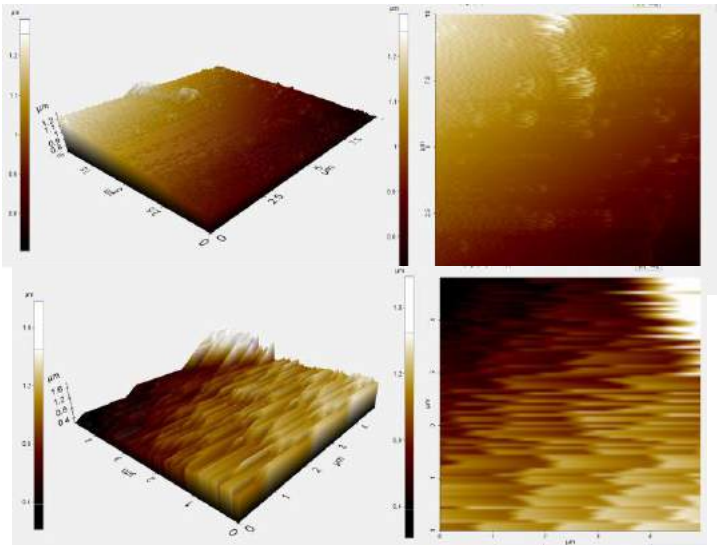
Terpolimerlerin Sentezi.

Bu sentezlerde yapışkanlık özelliğini sağlayacak olan *N*-(3,4-dihidroksifenil)metakrilamit temel bileşen olmak üzere diğer bileşenler değiştirilmiş ve farklı yapı özelliklerde terpolimer sentezleri sağlanmıştır. Sentezlenen tüm polimerlerin yapıları elementel analiz ve FTIR spektrumları ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenen Terpolimerlerin Yapıştırıcı Özellikleri

Yapışkanlık ölçümleri, sentezlenen polimerlerin morfolojik görünümleri dikkate alınarak, yapıştırıcı özelliği mevcut olanlarına denenmiştir. Özellikle, ter polimerik yapıların yapıştırıcı özellikleri belirlenmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen polimerlerde ölçülebilinir düzeyde yapıştırıcı özellik elde edilmiştir. Yapışkanlık testlerinde yapışma süresi olarak 1 ve 24 saatler kullanılmıştır.

Boronik asit temelli poliüretanlara ait yapışkanlık testi ölçüm sonuçları yapılmıştır. Tüm ölçümlerde 1 saat içinde elde edilen sonuçlar, 24 saat içinde alınan çekme kuvvet sonuçlarının arttığı görülmektedir. TP-1 örneği için 1 saatlik ölçüm için 311±18,6 kPa ve 24 saatlik ölçüm için 385±42,1 kPa değerleri tespit edilmiştir. TP-2 örneği için 1 saatlik ölçüm için 232±21,4 kPa ve 24 saatlik ölçüm için 275±47,2 kPa değerleri tespit edilmiştir. TP-3 örneği için 1 saatlik ölçüm için 330±10,4 kPa ve 24 saatlik ölçüm için 415±48,8 kPa değerleri tespit edilmiştir. TP-4 örneği için 1 saatlik ölçüm için 433±12,4 kPa ve 24 saatlik ölçüm için 555±68,8 kPa değerleri tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında çekme testi öncesinde ve sonrasında polimerik malzemenin yönlenme liflenmesini belirlemek amacı ile AFM çalışması gerçekleştirildi. Bu çalışma sırasında elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Çekme testi öncesi ve sonrası dental polimerlerin AFM görüntüleri.

AFM görüntüleri incelendiğinde çekme testi sonrasında belirgin bir liflenme olmaktadır. Bunun nedeni polimerin yüzey tutunurluğunun oldukça yüksek olmasındır. TP-4 yapısında bağlantı liflenmeleri çok daha fazla olarak görülmektedir. Bu sonuç TP-4 yapısının diş yüzeyinde yapışma özelliğinin daha yüksek olduğunu ispatlamaktadır.

Sentezlenen Yapıların Biyobozunurluk Özellikleri

Biyobozunurluk çalışmalarında, seçilmiş dört adet terpolimerin hidrolitik ortamda bozunurluk düzeyinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Deneyde 0,1 g polimerin 1 cm çapında filmleri kullanılmıştır. Deney 50 mM'lık hazırlanan pH:7,4 olan PBS tamponunda 37 ºC'de etüvde bekletilerek 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 1, 2, 3, 4, 6 ve 8. haftalarda gerçekleştirilerek % kaybolan kütle miktarı hesaplanarak verilmiştir. Ayrıca biyobozunurluk süreci FTIR ile de doğrulanmıştır.

SONUÇLAR

Bu çalışma ile boronik asit temelli ve mekanik özellikleri yanında biyo uyumlu adezyon özelliklerine sahip yapışabilen ve self-etching özellikleri geliştirilmiş çok işlevsel biyo kompozit malzemeler biyomimetik olarak sentezlenmiştir. Elde edilecek çıktıların biyolojik yapışkan olarak tıbbi olaylarda, diş hekimliğinde dolgu maddelerin yapımında ve tasarımında kullanılabileceği düşünülmektedir.

Bilimsel birikime yapılabilecek katkılar:

- Diş kompozitleri ve biyolojik yapıştırıcıları için yeni tip monomerlerin üretilmesi
- Monomer yapısı ile polimerleşme reaktifliği arasındaki ilişkinin anlaşılması
- Monomer yapısı ile biyolojik doku arasında bağ oluşturma eğilimi arasındaki ilişkinin anlaşılması
- Monomer yapısı ile hidrolize dayanıklılık arasındaki ilişkinin anlaşılması
- Monomer yapısı ile polimer özellikleri arasındaki ilişkinin anlaşılmasıdır.

Bu çalışmada elde edilecek uygulamalı çıktılardan, biyolojik yapışabilirliğin sağlanması halinde mekanik dayanımı yüksek biyomimetik yapıştırıcılar üretilebilecektir. Bu çalışmanın diş minesine self etching ile bağlanabilmesi başarılabilirse ticari değeri yüksek bor içeren tescilli ürünler elde edilebilecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 2013-Ç0384 BOREN ve İÜ BAP 2014/52 projesiyle desteklenmiştir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

1. Hall D.G.,In Boronic acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis and Medicine;Hall, D. G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1, 2005.
2. Frankland E., Duppa, B. F., Liebigs Ann. Chem. 115, 319 1860.
3. Petasis N.A, Expanding Roles for Organoboron Compounds – Versatile and Valuable Molecules for Synthetic, Biological and Medicinal Chemistry A. Aust. J. Chem. 60, 795-798, 2007.
4. Trippier P.C.,McGuigan P.C.,Boronic acids in medicinal chemistry: anticancer, antibacterial and antiviral applications, M. Chem. Commun. 1, 183-198, 2010.
5. Yang W., Gao X., Wang B., In Boronic Acids: Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine; Hall, D. G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 481, 2005.
6. Liu X.C., Hubbard J. L., Scouten W. H.,Synthesis and structural investigation of two potential boronate affinity chromatography ligands catechol [2-(diisopropylamino)carbonyl]phenylboronate and catechol [2-(diethylamino)carbonyl, 4-methyl]phenylboronate**,** J. Organomet. Chem. 493, 91-94, 1995.
7. Yan J., Springsteen G., Deeter S., Wang B.,The relationship among pK_a, pH, and binding constants in the interactions between boronic acids and diols—it is not as simple as it appears, Tetrahedron 60, 11205-11209, 2004.
8. Korich A.L.,Iovine P. M., Boroxine chemistry and applications: A perspective, Dalton Trans. 39, 1423 (2010).
9. Wiskur S. L, Lavigne J. J., Ait-Haddou H., Lynch, V., Chiu Y. H., Canary, J. W.; Anslyn, E. V., pK_a Values and Geometries of Secondary and Tertiary Amines Complexed to Boronic Acids − Implications for Sensor Design, Org. Lett. 3, 1311-1314, 2001.
10. Lorand J.P., Edwards J. O., Polyol Complexes and Structure of the Benzeneboronate Ion, J. Org. Chem. 24, 769-774 , 1959.
11. Kataoka K., Miyazaki H., Okano T., Sakurai Y., Sensitive Glucose-Induced Change of the Lower Critical Solution Temperature of Poly[N,N-(dimethylacrylamide)-co-3-(acrylamido)-phenylboronic acid] in Physiological Saline, Macromolecules 27, 1061-1062, 1994.
12. Goy A., Gilles F.,Update on the Proteasome Inhibitor Bortezomibin Hematologic Malignancies, Clin. Lymphoma, 1, 230-237, 2004.
13. Weir R. J., J.R.Toxicologic studies on borax and boric acid, Appl. Pharmacol., 23, 351-364, 1972.
14. Hubbard A. , Comparative toxicology of borates, *Biol. Trace Element Res.* **66**, 343–357, 1998.
15. Meacham S. L., Hunt C. D., Dietary boron intakes of selected populations in the United States,Biol. Trace Elem. Res., 66, 65-78, 1998.
16. James T. D., In Boronic Acids: Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine; Hall, D. G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 441, 2005.

Boron Containing Mouthwash

Sema S. Hakkı[1]

[1]Selcuk University, Faculty of Dentistry, Department of Periodontology, Campus, Konya

(e-mail: sshakki@yahoo.com, sshakki@selcuk.edu.tr)

ÖZET

Bor, insan vücudu için hayati bir mikro elementtir. Daha önce borun, kemik hücreleri olan osteoblastlar üzerine etkisini araştırdığımız çalışmada, borun mineralize doku ilişkili genleri ve kemik morfogenezinden sorumlu proteinleri olumlu yönde düzenlediğini izledik. Borun aynı zamanda antimikrobiyal ve antienflamatuar özelliklerinin olması, bizi diş hekimliğinde ağızda kullanılabilecek bir gargaranın etkinliğinin araştırılmasına yönlendirdi. Öncelikle Bor'un ağız dokularını oluşturan hücreler olan gingival fibroblastlar ve periodontal ligament hücrelerinde hücre canlılığına olan etkileri ve sitotoksisitesi değerlendirildi. Klinikte kullanımı olan ve günümüzde alternatifi olmayan klorheksidin içeren gargara ile sitotoksisitesi kıyaslandı. Klorheksidin içeren gargaranın tüm dilüsyonlarda şiddetli derecede toksik iken, borik asit içeren gargaranın hücre canlılığını azaltmayan dozları tespit edildi ve ardından mikrobiyolojik testler yapıldı. Bor içeren ağız gargarasının toksik olmayan dozunun (%0,75) antimikrobiyal özelliği olduğu doğrulandı. Bor içeren ağız gargarası klinik bir araştırmada periodontitisi olan bireylerin tedavisinde, cerrahisiz periodontal tedaviye ilave olarak tek doz sungingival irrigasyonda kullanılarak denendi ve yine klorheksidin ile kıyaslandı. Kanama, dişetinde ödem ve periodontal cep derinliği gibi tüm klinik parametrelerde borlu gargaranın klorheksidin kadar iyi olduğu hatta sondlamada kanamada 1. ay sonuçlarının borlu gargara ile irrigasyon yapılan grupta daha iyi olduğu tespit edildi. Borik asit içeren ağız gargarası ile hem Türk Patent Enstitüsü'nden (2012/06408, PCT2013/000176), hem de Amerika Patent Enstitüsü'nden American Patent Institute14/422,705 patentleri alındı. Borlu ağız gargarasının uzun süreli klinik kullanımı ve ağızda bulgu veren vezikülöbüllöz hastalıklarda etkisini incelemeye dair çalışmaların, kliniklerde yaygın kullanım alanı oluşturacağına inanılmaktadır

ABSTRACT

Boron is an essential micro-element and has important roles in several biological processes which are critical for growth and maintenance of animals, and humans. Our previous studies demonstrated that boron positively regulates the genes for mineralized tissue associated proteins and bone morphogenetic proteins (Hakki SS, 2010). Recent evidences revealed that this nutrient showed numerous effects including anti-inflammatory, anti-microbial and antioxidant effects (Khaliq H, 2018). Antibacterial activity of boron has been shown by Benkovic et al. (2005). A regulatory effect of boron in the inflammatory and immune response also has been reported (Nielsen FH, 2008). Luan et al. demonstrated that a boron-containing compound (AN0128) has both antibacterial and anti-inflammatory properties and reduces the formation of an inflammatory infiltrate and bone loss in rats. Moreover, it has antimicrobial activity against the periodontopathogens including *Prevotella intermedia*, *Porphyromonas gingivalis*, *Eubacterium nodatum*, and *Treponema denticola*. Anti-inflamatory and antimicrobial properties of Boron directed us to prepare Boron containing mouthwash. Firstly, to evaluate cytotoxicity of boric acid, we checked survival of gingival fibroblast and periodontal ligament fibroblast and chlorhexidine (CHX), which is only alternative, was used as control. Based on the results of in vitro cytotoxicity experiments, it was decided to use 0.75% concentration of boric acid (pH 4.9) in the clinical study. The 0.75% concentration of boric acid was both not toxic and still antimicrobial. The effects of boric acid irrigation was evaluated as an adjunct to mechanical periodontal therapy in patients with chronic periodontitis in a randomized clinical trial and compared with chlorhexidine which is severely toxic for oral cells. The periodontal pocket depth and clinical attachment level reductions for moderately deep pockets were greater in the boric acid group compared to other groups between baseline and 1 month ($P < 0.05$). Percentage of bleeding on probing was significantly lower in the boric acid group compared with the CHX. Patents were

approved by Turkish Patent Institute (Hakki SS, 2016) and American Patent Institute (Hakki SS, 2017) for boron containing mouthwash,. Further long term clinical studies are required for this mouthwash in patients with gingivitis and periodontitis. This mouthwash can be used in patients with oral symptoms of vesiculobullous diseases in future, after confirmation of safety.

INTRODUCTION

Boron has numerous biological functions in human and animals. While boron regulates immune response, wound healing, bone development, and embryonic development, it also modulates the metabolism of hormones, and oxidative stress (Baldwin AG, 2018; Hoy SM, 2017, Kawara A, 2018, Nocentini A 2018). Recent studies have emphasized the significance of boron for health. Based on the studies regarding boron, we planned to introduce boron containing mouthwash due to antimicrobial and anti-inflammatory properties and regulatory roles during wound healing.

METHODS

Our previous observation (unpublished data) demonstrated that boric acid has antibacterial properties. The minimum inhibitory concentration of boric acid was screened against to Gram-positive and Gram-negative bacteria, including *Streptococcus mutans*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecium* (vancomycin-resistant clinical isolate), *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, and *Pseudomonas aeruginosa*.

Forty-five systemically healthy chronic periodontitis patients were included to this study. They were divided into three groups: 1) Scaling root planning (SRP/nonsurgical periodontal therapy + saline irrigation (C); 2) SRP + chlorhexidine irrigation (CHX); and 3) SRP + boric acid irrigation (B). At baseline, 1 month, and 3 months after treatment, clinical measurements, including plaque index (PI), gingival index (GI), probing depth (PD), clinical attachment level (CAL), and bleeding on probing (BOP), were performed (Saglam M, 2013).

RESULTS AND DISCUSSION

Based on the cytotoxicity experiments results, 0.75% concentration of boric acid (pH 4.9) was used in the clinical study. Before clinical application, boric acid solutions were filtered (0.22 mm).

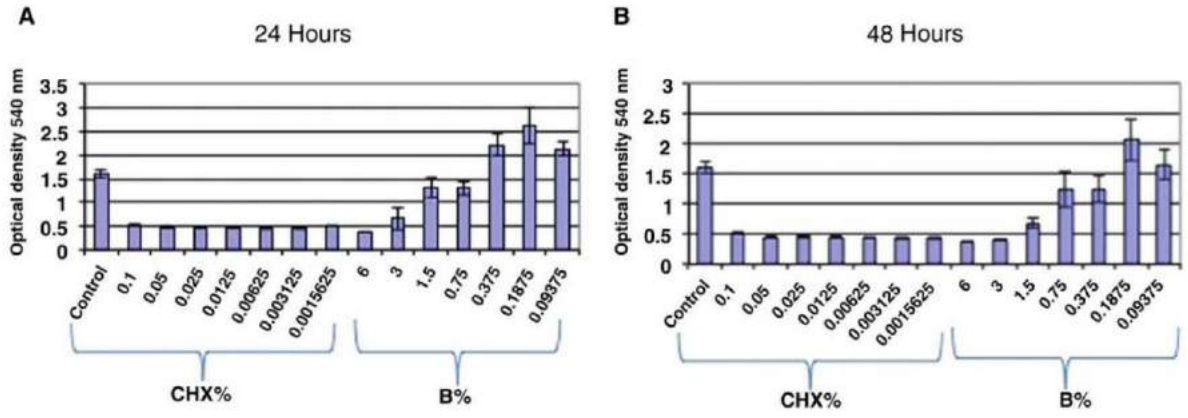


Fig. 1: Cell viability of HGF exposed to different concentrations of chlorhexidine (CHX) and boric acid (B) using WST assay at 24 (A) and 48 (B) hours (Modified from Saglam M, 2013)

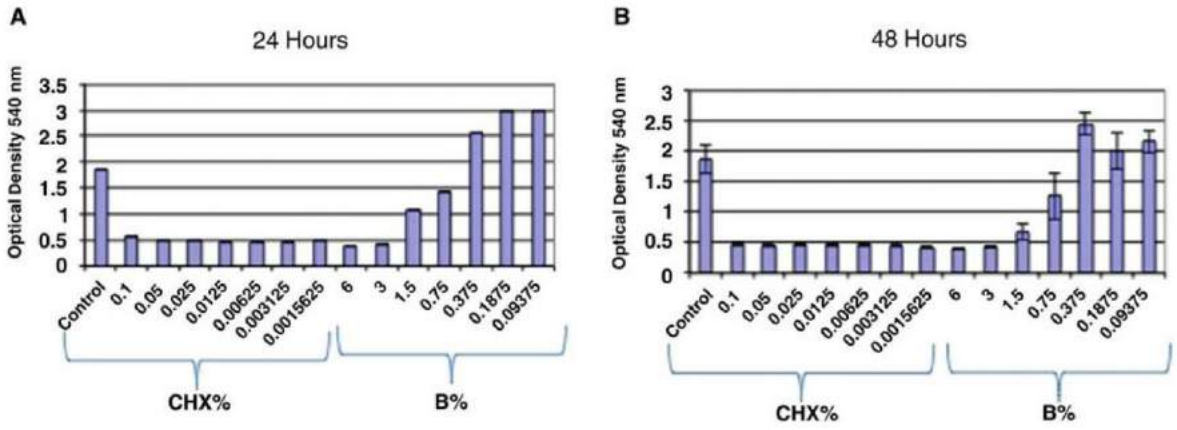


Fig. 2: Cell viability of HPDLF exposed to different concentrations of chlorhexidine (CHX) and boric acid (B) using WST assay at 24 (A) and 48 (B) hours (Modified from Saglam M, 2013)

Significant reduction was found in PD and CAL for moderately deep pockets in the B group between baseline and 1 month ($P < 0.05$). The PD and CAL reductions were similar in the B and CHX groups between baseline and 3 months. Significant differences were observed in the B and C groups between baseline and all time points in terms of PD and CAL reductions ($P < 0.05$).

CONCLUSIONS

The results of this study suggest that boric acid could be an alternative to chlorhexidine, and it might be more favorable because boric acid was superior in whole-mouth BOP as well as PD and CAL reduction for moderate pockets in early time periods.

REFERENCES

Baldwin AG, Tapia VS, Swanton T, White CS, Beswick JA, Brough D, Freeman S. Design, Synthesis and Evaluation of Oxazaborine Inhibitors of the NLRP3 Inflammasome. ChemMedChem. 20;13(4) 312-320, 2018.

Benkovic SJ, Baker SJ, Alley MR, Woo YH, Zhang YK, Akama T, Mao W, Baboval J, Rajagopalan PT, Wall M, Kahng LS, Tavassoli A, Shapiro L. Identification of borinic esters as inhibitors of bacterial cell growth and bacterial methyltransferases, CcrM and MenH. J Med Chem. 48 7468-7476, 2005.

Hakki SS, Bozkurt BS, Hakki EE. Boron regulates mineralized tissue-associated proteins in osteoblasts (MC3T3-E1). J Trace Elem Med Biol. 24(4) 243-50, 2010.

Hakki SS. Antibacteriel moutwash which is nontoxic in cellular level (Turkish Patent Institute; 2012/06408, PCT2013/000176), approved, May 2016.

Hakki SS. Antibacteriel moutwash which is nontoxic in cellular level (American Patent Institute14/422,705) approved, October, 2017.

Hoy SM. Crisaborole Ointment 2%: A Review in Mild to Moderate Atopic Dermatitis. Am J Clin Dermatol. 18(6) 837-843, 2017.

Kawata A, Murakami Y, Suzuki S, Fujisawa S. Anti-inflammatory Activity of β-Carotene, Lycopene and Tri-n-butylborane, a Scavenger of Reactive Oxygen Species. In Vivo. 32(2) 255-264, 2018.

Khaliq H, Juming Z, Ke-Mei P. The Physiological Role of Boron on Health. Biol Trace Elem Res. 186(1) 31-51, 2018.

Luan Q, Desta T, Chehab L, Sanders VJ, Plattner J, Graves DT. Inhibition of experimental periodontitis by a topical boron-based antimicrobial. J Dent Res.87 148-152, 2008.

Nielsen FH. Is boron nutritionally relevant? Nutr Rev. 66 183-191, 2008.

Nocentini A, Supuran CT, Winum JY. Benzoxaborole compounds for therapeutic uses: a patent review (2010- 2018). Expert Opin Ther Pat. 28(6) 493-504, 2018.

Sağlam M, Arslan U, Buket Bozkurt S, Hakki SS. Boric acid irrigation as an adjunct to mechanical periodontal therapy in patients with chronic periodontitis: a randomized clinical trial. J Periodontol. 84(9) 1297-308, 2013.

Determining the antimicrobial activity and wound healing capacity of disodium octaborate tetrahydrate

Nurdan SARAC[1], Tuba BAYGAR[2], Aysel UGUR[3], Ozgur CEYLAN[4], Rukiye BORAN[5]

[1]Department of Biology, Faculty of Science, Mugla Sitki Kocman University, 48000 Mugla, Turkey (sarac_63@hotmail.com)

[2]Material Research Laboratory, Research Laboratories Center, Mugla Sitki Kocman University, 48000 Mugla, Turkey (tubaygar@mu.edu.tr)

[3]Section of Medical Microbiology, Department of Basic Sciences, Faculty of Dentistry, Gazi University, 06500 Ankara, Turkey (ayselugur@hotmail.com)

[4]Department of Food Processing, Ula Ali Kocman Vocational School, Mugla Sitki Kocman University, Turkey (ozgceylan@hotmail.com)

[5]Medical Laboratory Program, Department of Medical Services and Techniques, Vocational School of Health Service, Aksaray University, Turkey (rukiyeboran_@hotmail.com)

ABSTRACT

Disodium octaborate tetrahydrate (DOT), a naturally occuring alkaline borate, is used as an insecticide and fungicide. In this study; the antimicrobial activity and cytotoxicity of this compound were investigated. The antimicrobial activity of DOT was investigated against common pathogen microorganisms; *Candida albicans*, *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* by disc diffusion assay. The cytotoxic effect of DOT was evaluated by 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-tetrazolium bromide (MTT) assay using murine fibroblast cell line NIH-3T3. The wound healing potential of DOT was investigated using *in vitro* scratch-wound healing assay. The highest antimicrobial activity was found against *C. albicans* (30.33±0.58 mm) which was followed by *S. aureus* (17.33±1.15 mm) and *E.coli* (12.00±1.73 mm). According to the data of cytotoxicity, the IC_{50} value was found to be 41.84 mM. The results of the study revealed out that DOT has a great potential to be used as a disinfectant.

Keywords: Disodium octaborate tetrahydrate, antimicrobial, cytotoxicity, wound healing.

INTRODUCTION

Boron which is a trace element is found in air, rock, soil, and water. This element is generally used in industrial sectors (Kabu and Akosman, 2013; Korkmaz et al., 2011). It is well known that boron has antimicrobial activity, however still some microorganism species have not been investigated yet. It is reported that boron compounds impairs protein synthesis and the activities of "serine-protease", "β-lactamase," and "amino-acyl tRNA synthetase" enzymes in the microorganism (Mah and O'Toole, 2001; Mansour et al., 2008; Baker et al., 2009; Yılmaz, 2012; Hernandez et al., 2013). Yılmaz (2012) firstly reported the Minimum Inhibition Concentration (MIC) concentrations of boric acid and borax against Gram-positive and Gram-negative bacteria.

Moreover, boron compounds are readily consumed as dietary supplements due to their therapeutic effects (Korkmaz et al., 2014; Nielsen, 2014; Gümüşderelioğlu et al., 2015; Toker et al., 2016;

Dessordi et al., 2017; Doğan et al., 2017; Avşar Abdik et al., 2018). Boron is quickly excreted in urine; thus, adverse effects on health are not expected with excess consumption (Price et al., 2012).

Disodium octaborate tetrahydrate (DOT), $Na_2B_8O_{13}\cdot 4H_2O$, is a white, odorless, low density product available in powder form. It is the most soluble and has the highest boron content per unit mass compared to all other borates (approximately 21%). It is mildly alkaline and is highly prone to absorb moisture (Anonymous, 2019a).

Etidot 67, which chemical formula is DOT, is one of the products used as boron fertilizer. DOT has a significant market share in the World market. Eti Mine Works is one of the world's largest manufacturers of this product. Etidot 67 is obtained from usage of refinery boron products and has been used in national and foreign agriculture sector for treatment of boron deficiency (Yücel et al., 2013).

Eti Maden, Designing the Future of Boron, has developed the Etidot-67 product as a result of the research and development projects carried out in order to extend the use of boron and boron products in agricultural areas. In order for the agricultural industry to have efficient areas, Etidot-67, which plays an important role in the development and productivity of plants, was developed in 2010 by professionals specialized in their industries and containing 20.8% boron, positively effects the yield from the agricultural areas in Turkey and the world, soil quality and development of plants. Etidot-67, an important plant nutrient produced from the reaction of borax and boric acid, contains 67% boron oxide (Anonymous, 2019b).

In general, DOT is used not only for fertilizer in agriculture but also as a control agent for dust mite and flea in veterinary medicine (Sayin et al., 2016). At the same time, it is preferred as insect pesticides and to protect wood materials from harmful organisms such as fungi. Etidot-67, a boron agricultural product that helps to bloom abundantly and healthy, can be easily used with its rapid dissolution in water (Anonymous, 2019b).

In recent years, DOT as an important fine boride has been developed and received industry-wide attention. DOT has dual functionality of good antibacterial and flame retardant performance, and is not toxic and/or an irritant to human beings (Codina et al., 2003; Pratt' and Quill, 1996).

The present study was aimed to investigate the antimicrobial, cytotoxic and in vitro wound healing potentials of DOT. Antimicrobial activity of DOT was determined against *C. albicans, E. coli* and *S. aureus* by disc diffusion assay. The cytotoxic effect of DOT was evaluated by 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-tetrazolium bromide (MTT) assay using 3T3 fibroblast cell line. *In vitro* scratch-wound healing assay for DOT was also applied using the same cell line.

METHODS

Material

Disodyum octaborate tetrahydrate (DOT) was provided from Eti Mine Works, Turkey. All other chemicals were analytical grade.

Bacterial Strains

C. albicans ATCC 10239, *E. coli* ATCC 25922 and *S. aureus* ATCC 25923 were used to determine the antimicrobial activity. The strains, except *C. albicans*, were culture in Nutrient Broth (NB). *C. albicans* was cultured in Sabouraud Dextrose Broth (SDB). *C. albicans* strain was incubated at 30°C for 24–48 h; *E. coli* and *S. aureus* were incubated at 37°C for 24–48 h. Microbial inocula were

prepared by adjusting the turbidity of the medium to match the 0.5 McFarland turbidity standard. The cultures of microorganisms were maintained in their appropriate agar slants at 4°C throughout the study and used as stock cultures.

Antimicrobial activity

The antimicrobial activity of DOT was assayed using disc diffusion method (Collins, 1995). Briefly, 20 mililiters of Mueller-Hinton Agar (Merck) sterilized and cooled to 45–50 °C. After injecting 1000 µL microorganism cultures to sterile plates, media was distributed and mixed homogenously. 20 µL of DOT (500 mM) were injected on to the sterile discs of 6 mm in diameter (Schleicher & Schuell, USA). Discs were put onto the inoculated agar plates. After the required incubation period for each microorganism, antimicrobial activity was evaluated by measuring the zone of inhibition around the discs. Studies were performed in triplicate.

Cytotoxic activity

Cytotoxicity evaluation of DOT on 3T3 fibroblast cells were screened using MTT (3-(4, 5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-dimethyl tetrazolium bromide) colorimetric assay (Mossman, 1983). Briefly, cells were cultured in 96-well microtiter tissue culture plates then 200, 100, 50, 25, 12.5 and 6.25 mM of DOT concentration were added and incubated for 24 h, after which MTT (5 mg/mL) was added to each well. Then the wells to be discharged and 100 µl DMSO was added to each well and incubated at 20 min. Absorbance was then read at 540 nm on a microplate reader. Each concentration was repeated in six wells and control cell viability was accepted as 100%.

***In vitro* scratch-wound healing assay**

Scratch wound assay which measures the expansion of a cell population on surfaces was used to assess the spreading and migration capabilities of 3T3 fibroblasts. In vitro scratch assay was used to evaluate the wound healing effect of DOT (Liang et al., 2007). Briefly, a linear wound was generated in the cell monolayer, using a sterile 100 µl plastic pipette tip. Cellular debris was removed by washing the culture dishes with Dulbecco's phosphate buffered saline solutions. Thereafter, cells were treated with 5, 10, 20 and 40 mM DOT and control group was prepared as the cells cultured in basal medium. Representative images from each cell culture dishes of the scratched areas were photographed using a Leica DM IL microscope (Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) to estimate the relative migration of the cells.

RESULTS AND DISCUSSION

Antimicrobial activity results of DOT was given at Table 1. The highest inhibition zone was observed against *C. albicans*. The growth inhibition activity of DOT against *S. aureus* was also strong while the activity was moderate against *E. coli*.

Table 1. Antimicrobial activity of DOT

Microorganisms	**Zone of Inhibition ± SD (mm)**
C. albicans ATCC 10239	30.33±0.58
S. aureus ATCC 25923	17.33±1.15
E. coli ATCC 25922	12.00±1.73

Sayin et al. (2016) studied antimicrobial activity of boric acid and DOT against some veterinary isolates: *S. aureus*, *Aeromonas hydrophila*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Brucella melitensis* Rev1 and field isolates of *Vibrio anguillarum*, *Aeromonas hydrophila*, *Yersinia ruckeri*, *P. aeruginosa*, *Lactococcus garvieae*, and *Brucella abortus*. The MIC of boric acid and DOT were determined for

P. aeruginosa. *S. aureus* was reported to be the most resistant bacteria to boric acid and DOT. For boric acid, the biofilm formation was inhibited in all of the bacterial strains with the exception of the *P. aeruginosa* strains and the biofilm formation of an isolate of *L. garviea* was inhbitited by DOT only.

Argın et al (2019) develop antimicrobial and biodegradable packaging materials from gelatin by incorporating boric acid (H_3BO_3) and its salts (DOT: $Na_2B_8O_{13}$-$4H_2O$; sodium pentaborate: NaB_5O_{15}) as antimicrobial agents. They resulted that the newly developed gelatin films containing 10% or 15% DOT (g/g gelatin) might be good candidates for biodegradable antimicrobial packaging materials.

The cytotoxic activity of DOT was evaluated in NIH 3T3 cell line based on cell viability, using MTT colorimetric assay. The viability of the NIH-3T3 cells exposed to DOT were measured and expressed in terms of relative absorbance of DOT-treated cells, in comparison to control cells. The IC_{50} value was determined as 41.84±0.65 mM (Figure 1).

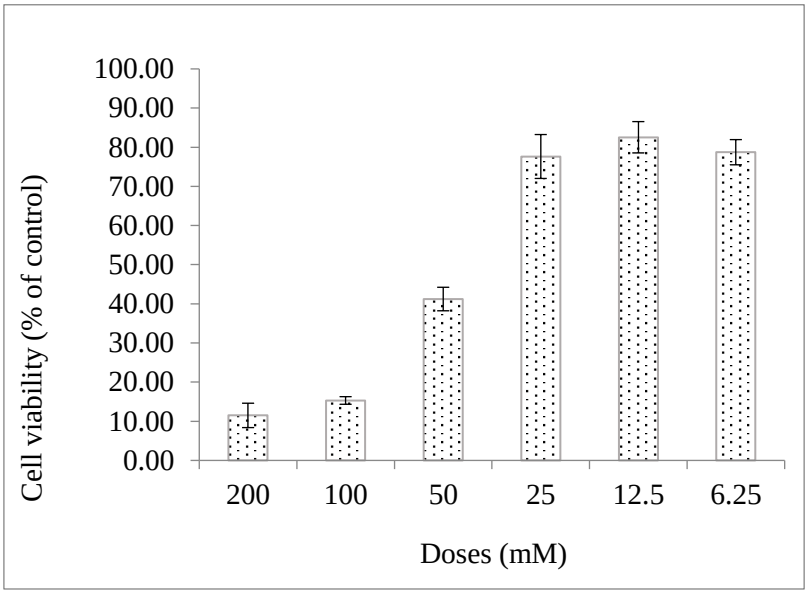
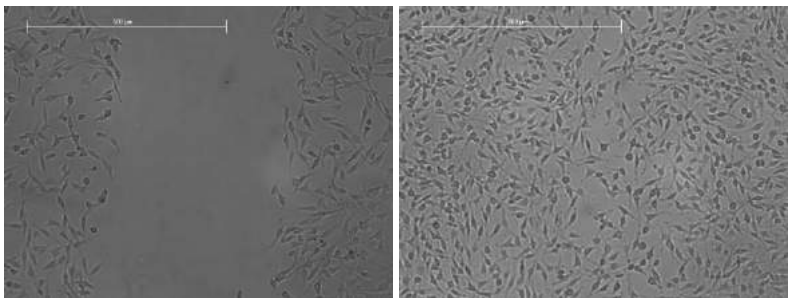
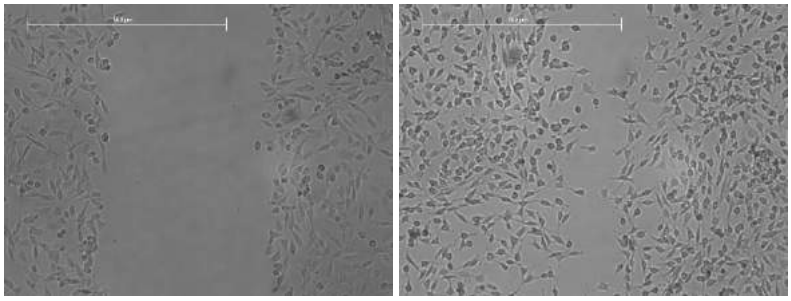


Figure 3. Cytotoxic effects of DOT on NIH-3T3 fibroblasts evaluated by MTT colorimetric assay. Results are presented as viability ratio compared to the control group. Values were expressed as the mean of six replicates.

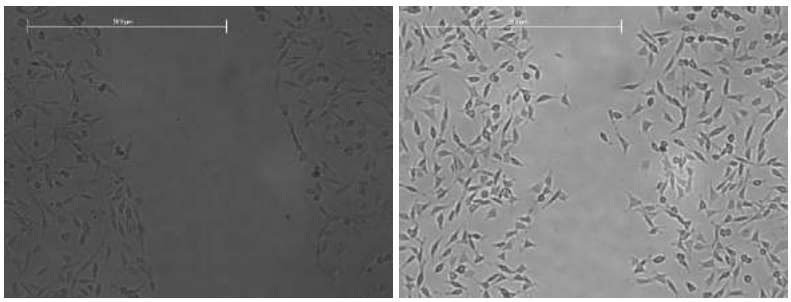
To investigate the effect of DOT on fibroblasts' migration and proliferation, scratch-wound healing assay was applied to NIH-3T3 fibroblasts and images were taken at regular intervals (Figure 2). Concentrations of DOT were determined according to the MTT assay, so the minimum doses below the IC_{50} value were applied for wound healing test (5, 10, 20 and 40 mM). Similar to the control group, it was observed that the scar started to heal at 5 mM concentration. Migration capability of fibroblast has been observed to be inhibited but cell viability was stable after DOT treatment at tested concentrations higher than 5 mM. This activity might be a required feature for cancerous tissues which have rapid cell migration. It is suggested that DOT should be investigated on cancer cell lines for its inhibition capability on cell migration.



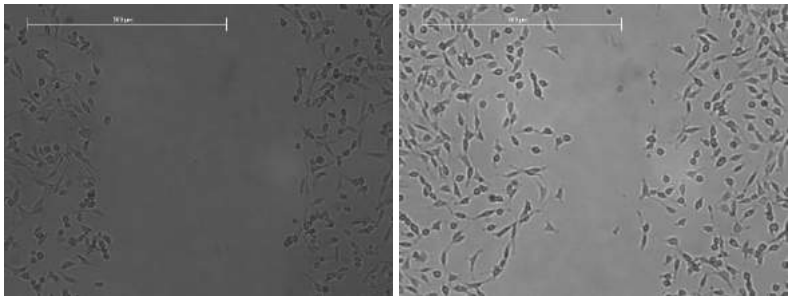
Control, 0h Control, 24h



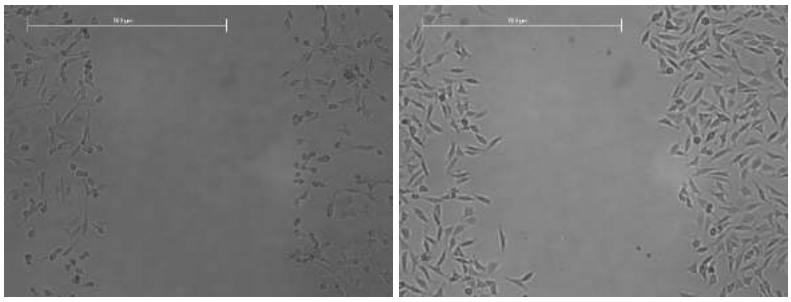
5 mM, 0h 5 mM, 24h



10 mM, 0h 10 mM, 24h



20 mM, 0h 20 mM, 24h



40 mM, 0h 40 mM, 24h

Figure 2. Images of *in vitro* stratch assay for 0. and 24. hours.

Boron is known to be important for animal cell replication and development, but the underlying mechanisms remain obscure. Boric acid stimulates embryonic growth in trout (Eckhert, 1998) and is essential during the pre-blastula cleavage stage of zebrafish (Rowe et al., 1999) In frogs (*Xenopus*), boron deficiencies interfere with normal oocyte maturation, embryonic growth and morphogenesis (Fort et al., 1999). Deficiencies in *Xenopus* also lead to inhibition of oocyte germinal vesicle breakdown, possibly due to an alteration in progesterone receptor binding (Fort, 2002).

CONCLUSIONS

The present study was performed to evaluate the antimicrobial, *in vitro* wound healing potential and cytotoxic effects of DOT. There are limited studies about the medical use of DOT. It has been reported that DOT have strong antifungal and moderate antibacterial potentials. The results obtained from this study show that DOT can be used for the inhibition of yeast and bacteria. DOT has been found to inhibit migration capability of fibroblast cells at the subcytotoxic doses. Further studies should be designed to investigate the inhibiton potential of DOT against cancer cell lines.

REFERENCES

Anonymous, 2019a, http://www.etimineusa.com/etidot-67-2/ (15.03.2019)

Anonymous, 2019b, http://www.etimaden.gov.tr/en/etidot-67 (15.03.2019)

Baker, J., Ding, Z.C., Zhang, Y.K., Hernandez, V., Xia, Y., Therapeutic potential of boron-containing compounds. Future Med. Chem. 17 1275-1288, 2009

Codina, R., Lockey, R.F., Diwadkar, R., Mobly, L.L., Godfrey, S. Disodium octaborate tetrahydrate (DOT) application and vacuum cleaning, a combined strategy to control house dust mites. Allergy 58 318-324, 2003

Collins, C.H., Lyne, P.M.ve Grange, J.M. (Eds.).; 'Microbiological Methods', 7th ed, Butterworths, London, 1995.

Eckhert, C. D. Boron stimulates embryonic trout growth. The Journal of nutrition, 128(12) 2488-2493, 1998

Fort, D. J., Boron deficiency disables *Xenopus laevis* oocyte maturation events. Biological trace element research, 85(2), 157-169, 2002

Fort, D. J., Propst, T. L., Stover, E. L., Murray, F. J., & Strong, P. L., Adverse effects from low dietary and environmental boron exposure on reproduction, development, and maturation in *Xenopus laevis*. The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine: The Official Publication of the International Society for Trace Element Research in Humans, 12(3), 175-185, 1999

Hernandez, V., Crepin, T., Palencia, A., et al., Discovery of a novel class of boron-based antibacterials with activity against Gram-negative bacteria. Antimicrob. Agents Ch. 57 1394-1403, 2013

Kabu, M., Akosman, S., Biological effects of boron. In: Whitacre DM (ed) Reviews of environmental contamination and toxicology. Springer, New York, pp. 57-75, 2013.

Korkmaz,, M., Yenigün, M., Bakırdere, S., Ataman, O.Y., Keskin, S., Müezzinoğl,u T., Lekili M., Effects of chronic boron exposure on semen profile. Biol. Trace Elem. Res. 143 738-750, 2013

Liang, C.C., Park, A.Y., Guan, J.L. In vitro scratch assay: a convenient and inexpensive method for analysis of cell migration in vitro. Nat Protoc 2(2): 329-333, 2007

Mah, T.F., O'Toole, G.A., Mechanisms of biofilm resistance to antimicrobial agents. Trends Microbiol. 9 34-39, 2001

Mansour, T.S., Bradford, P.A., Venkatesan A.M., Recent developments in β-lactamases and inhibitors. Ann. Rep. Med. Chem. 43 247-267, 2008

Mosmann, T., Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. J. Immunol. Methods 65: 55-63, 1983

Pratt', J.E., Quill, K., A trial of disodium octaborate tetrahydrate for the control of Heterobasidion annosum. Eur. J. For Path. 26 297–305, 1996

Rowe, R. I., Eckhert, C. D., Boron is required for zebrafish embryogenesis. Journal of experimental biology, 202(12) 1649-1654, 1999

Sayin, Z., Ucan, U. S., Sakmanoglu, A., Antibacterial and antibiofilm effects of boron on different bacteria. Biological trace element research, 173(1) 241-246, 2016

Yilmaz, M. T., Minimum inhibitory and minimum bactericidal concentrations of boron compounds against several bacterial strains. Turkish Journal of Medical Sciences 42(Sup. 2) 1423-1429, 2012

Yılmaz, O., Yalçınoğlu, Y., Bilen, M., Saçak, D., Barış, M., The Usage of Boron in Agricultur e and the Production of Etidot-67., Soil and Water Journal, Vol (2), 2(1) 683, 2017

Investigation of Antifungal activity of Borax-Glycerin against Candida Albicans

Tuba Özdemir Öge[1*], Ali Ünsal Keskiner[2], Firdevs Banu Özdemir[3]

[1]Bartın University, 74100 Bartın, Turkey (e-mail: tozdemir@bartin.edu.tr)

[2]Pharmacist, Kozcagiz, 74100 Bartın, Turkey (e-mail: keskinerecz74@hotmail.com)

[3]Beykent University, 34520 Istanbul, Turkey, (e-mail: firdevsbanuozdemir@beykent.edu.tr)

ABSTRACT

Borax, Borate de sodium, is among the substances used in magistral preparations in pharmacology. In this research, a mixture of borax (4 gr) and glycerin (16 g) was used to prepare a magistral ear drug and the preparation was examined against Candida albicans. Borax-Glycerin magistral preparation was found to exhibit antimicrobial activity after agar diffusion test performed on Candida albicans (ATCC 10231) strain in prepared samples. The measured UV-Vis electronic absorption spectra were also given.

Keywords: Magistral drug, Borax, Glycerin, Antimicrobial activity, Candida albicans

INTRODUCTION

Magistral prescriptions are patient-specific preparations given to patients by physicians. Officinal prescriptions are prescriptions of formulas written in Pharmacopoeias. According to these prescriptions, medicines prepared by the pharmacist are called either magistral or officinal medicines **[1].** Magistral drugs are generally composed of active substances and excipients. Excipients transport the active ingredients and facilitate their application through maintaining their effect at an optimum level **[2].** Calculation processes hold great importance in preparation of magistral formulations written in prescriptions. A pharmaceutical preparation's capability to display the desired effect is closely related to the extent that the amount, dosage or concentration of its active ingredient is accurately calculated in accordance with its formula **[3].** In this research, the prepared prescription, externally used as antiseptics in otitis, weighs 20 g in total. Borax was dissolved in a specified amount of glycerol via heating. Borax (sodium biborate) was pulverized in mortar **[1].** Another magistral drug formula is also given in Ref **[3].**

* Corresponding author: tozdemir@bartin.edu.tr

It is important to early diagnose and follow-up the frequencies of pathogens and their resistance rates to antimicrobials to perform an effective therapy for patients with external auditory canal infections **[4].** External ear path infections are similar to skin and soft tissue infections. Auditory canal's narrow and corrugated shape acts as a barrier against intruding liquids and foreign substances, thus it is weakened and damaged with time. Expanding inflamed tissue cannot find its way within the narrow canal and in turn leads to a severe pain and itching **[5].** The fungal infections of the external ear canal are called otomycosis. It occurs in cases where the defense mechanisms of the external auditory canal are disrupted as in otitis externa. It is more commonly observed in regions with hot and humid air. The most common cause is Aspergillus niger. Other Aspergillus strains and Candida albicans are more rare **[6].** Some fungus species may lead to the infection of external auditory canal through inducing mycotic otitis externa. This disease is more frequently observed in swimming areas with hot and humid air conditions. Frequent use of antibiotic ear drops can also lead to mycotic otitis externa. The most prevalent species are Aspergillus (A. Niger and A. fumigatus) and Candida albicans **[7].** Otomycoses are infections induced by fungi in the external auditory canal and these species are commonly found around the world, specifically in tropical and sub-tropical regions. The results of a related research show that, in Manisa region, Aspergillus species as non dermatophyte fungi are the leading pathogenesis of otomycosis, which is respectively followed by Candida species and dermatophytes with lower frequencies **[8].** Mungia and Daniel presented a literature review on ototopical antifungals and otomycosis **[9].** Özdemir Öge and Keskiner studied the salicylic acid-boric acid-ethanol solution as an magistral ear drug. Their study supports that boric acid solution has antimicrobial potential against C. albicans **[10].**

In this study, borax (4 gr) - glycerin (16 g) prepared as a magistral ear drug was examined. The antimicrobial activity of borax-glycerin form was experimentally verified on a culture of C. albicans – ATCC 10231 strain. The obtained results are presented in comparison with literature findings.

METHODS

Borax was purchased from Eczane Gereçleri Anonim Şirketi (EGAŞ), Ankara in powder form. Glycerin was purchased from Çağdaş Eczacılar Kooperatifi Laboratuvarı, İzmir.

Borax decahydrate is crystal powder and odorless. The chemical formula of borax decahydrate is $Na_2B_4O_7.10H_2O$. The CAS number and EC number is 1303-96-4 and 215-540-4, respectively. Borax has 9.3 pH in % 0.1 solution, 9.2 pH in % 1.0 solution and 9.3 pH in % 4.7 solution at 20 ^{0}C. Boiling point of it is 1575 ^{0}C. Water solubility is % 4.7 at 20°C and % 65.6 at 100 °C **[11].**

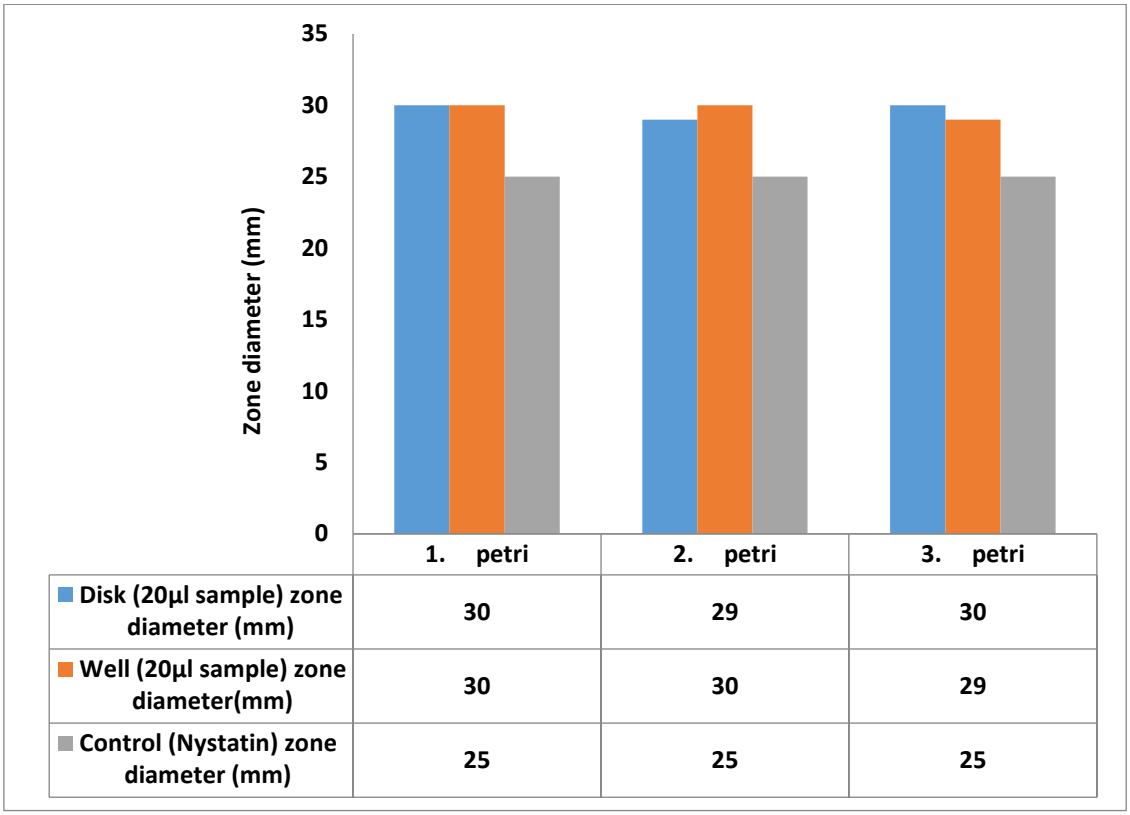
Glycerine, (Glycerinum, Glycerole) is a hygroscopic liquid. It is easily mixed with water and alcohol and it has limited solubility in ether and chloroform. Its density is 1.269 (100%), 1.20 (75%), 1.132 (50%), and 1.062 (25%). It is sterilized by heating in autoclave at 150 ^{0}C for 1 hour. Its boiling point is 290 ^{0}C (760 mm), 180 ^{0}C (12 mm). Officinal glycerin contains 3 % water. Borax, or borate de sodium, is a prismatic crystalline. It dissolves in crystallized water at 107 ^{0}C and transforms into borax calcine (borate de sodium anhydre) through dehydration **[12].**

RESULTS AND DISCUSSION

Antimicrobial activity test

In this section, the magistral preparation of borax (4 gr) and glycerin (16 g) was examined against C. albicans. Recommendations of NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standards) M44-A guidelines were complied during the experiment. Freshly prepared culture of C. albicans (ATCC 10231) strain was used in the research. A microorganism suspension with a density of 1-5 x 10^6 was prepared in sterile saline solution (%8.5 g/L NaCl) using colonies (with approximately 1 mm diameter) selected from the fresh culture. The microorganisms collected from the prepared suspension with sterile swab were dispersed in Mueller Hinton + GMB (%2 glucose and 0.5 µg/mL methylene) agar petri and afterwards antibiogram disks impregnated with 20 µL of the sample (Borax (4g)-Glycerin (16 gr)) were placed on the agar. 20 µL of the sample (Borax (4g)-Glycerin (16 gr)) was then placed in the parallel wells cut in the agar. Then, petris were left for incubation at 35±2^{0}C for 24 hours and following the incubation the resulting zone diameters were evaluated. All experiments were repeated thrice, and nystatin was used as the positive control.

Antifungal activity (agar diffusion) zone diameter results (Disk zone diameter, well zone diameter and Control zone diameter) of 20 µl sample are given in Figure 1. Borax (4g) -glycerin (16 g) sample was found to show antifungal activity on the Candida albicans (ATCC 10231) strain as given in Figure 2. As shown in the figure, in all three petris, the preparation exhibited antimicrobial activity against the prepared culture of C. albicans (ATTC 10231) strain.



	1. petri	2. petri	3. petri
Disk (20µl sample) zone diameter (mm)	30	29	30
Well (20µl sample) zone diameter(mm)	30	30	29
Control (Nystatin) zone diameter (mm)	25	25	25

Figure 1. Antifungal activity (agar diffusion) zone diameter results of the sample Borax (4g)-Glycerin (16 g) obtained using C. albicans (ATCC 10231) strains

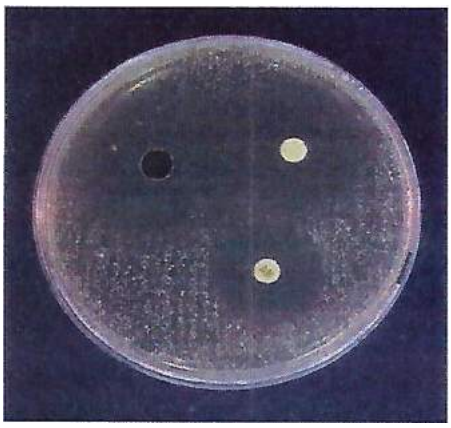


Figure 2. The zone diameter image of Borax (4 g)-Glycerin (16 g) sample obtained using C. albicans (ATCC 10231) strain.

UV analysis

Ultraviolet and visible spectrophotometers are used in analytical meaurements. The aim of UV-vis measurement is to explain the absorbance and wavelength of the magistral preparation. A Shimadzu Plus UV-VIS-NIR spectrophotometer (UV 3600) was used for the measurement of spectra of magistral preparations. Water was used as a solvent. In the UV-VIS-NIR device with 3 detectors,

PMT (photomultiplier tube) is used in ultraviolet and visible region and InGaAs and cooled PbS are used in the near infrared region. High sensitivity can be obtained in the entire wavelength measurement range with InGaAs detector used in the cross-over zone, and 0.00003 Abs noise level is obtained at 1500 nm [13].

The base sodium borate glass reveals before-irradiation optical spectrum consisting of a strong UV absorption band with a distinct peak at about 235 nm and no further bands could be observed in the rest of the visible spectrum until reaching 900 nm [14]. In this measurent, the obtained UV-Vis spectrum of borax-glycerin dissolved in water was recorded in the region of 190–600 nm. The peak was obtained around 197 nm. Strong UV absorption is observed in this region. UV absorption remained steady approximately between 230 nm and 600 nm. The measured UV-Vis electronic absorption spectra are given in Figure 3.

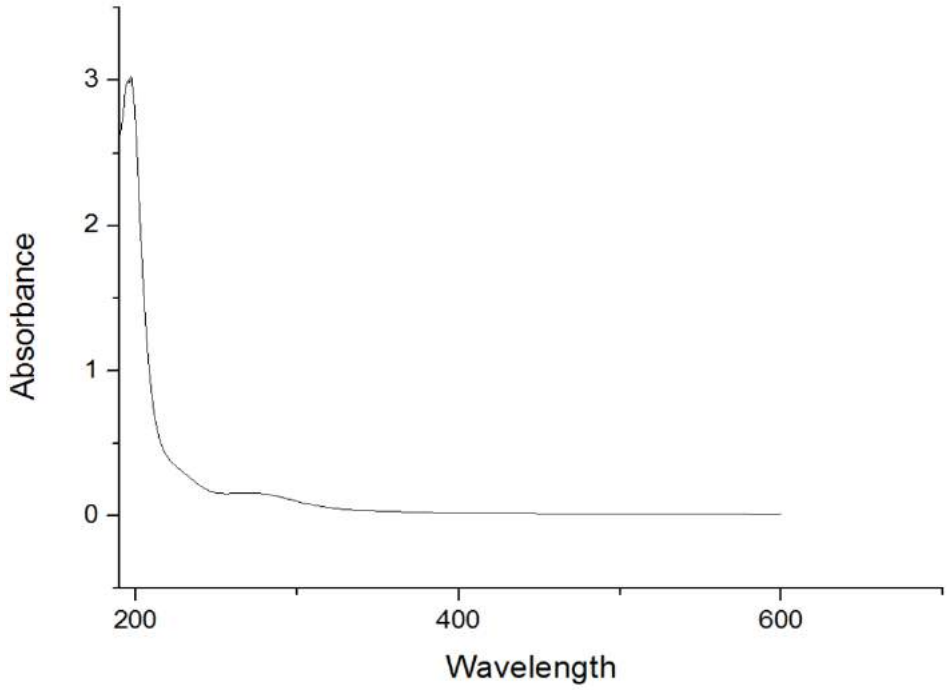


Figure 3. UV analysis of magistral drug

CONCLUSIONS

The study supports that Borax –Glycerin magistral preparation has antimicrobial potential against C. albicans. Antimicrobial activity zone diameter results of the sample (Borax-Glycerin) were found to be higher than the control zone diameter (Nystatin) in all three measurements, which is indicative of the antimicrobial activity of the tested solution. And, magistral preparation shows maximum absorption at 197 nm.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

REFERENCES

[1] Magistral Pharmacy Guide, Turkish Pharmacists Association Publications, Fersa Ofset, 3.edition, 2015.
[2] A. Miandji., Majistral Reçeteler pratik ilaç hazırlama rehberi., İrdesel Yayıncılık, 2. Baskı, 2015.
[3] A.N. Pekcan., Majistral Makaleler. İrdesel Yayıncılık., 2014.
[4] H. K. Malçok., M. H. Uyanık, O. Aktaş, A. Ayyıldız., Dış Kulak Yolu Kültür Sonuçlarının Değerlendirilmesi, The Eurasian Journal of Medicine, EAJM: 38, 85-88, Aralık 2006.
[5] Klein JO. Otitis Eksterna, Otitis Media and Mastoiditis. In: Mandell GL, Bennett JE, Dolin R, eds. Mandell, Douglas and Bennett's Principles and Practice of Infectious Disease. 5th ed. Philadelphia: Churchill Livingstone. 669-675, 2000.
[6] S. Saraç., Auriküla ve dış kulak yolu infeksiyonları, Hacettepe Tıp Dergisi 2004; 35: 92-95]
[7] M. Ada., Dış Kulak Yolu ve Orta Kulak İltihapları., İ. Ü. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Sürekli Tıp Eğitimi Etkinlikleri, Solunum Yolu Enfeksiyonları Sempozyumu, s.19-35, 21 Ocak 2000, İstanbul.
[8] K. Değerli., T. Ecemiş., K. Günhan., T. Başkesen., E. Kal., Manisa Bölgesinde Otomikoz Etkenleri, 1995-2011., Mikrobiyoloji Bülteni 46(1) 79-84, 2012.
[9] R. Munguia., S. J. Daniel., Ototopical antifungals and otomycosis: A Review, International Journal of Pediatric Otorhinolaryngology 72 453-459 (2008).
[10] T. Ozdemir Oge., A. Ü. Keskiner., Experimental and DFT calculation studies on boric acid and salicylic acid boric acid-ethanol solution. BORON 3 (2) 118 - 125, 2018.
[11] Boraks dekahidrat güvenlik bilgi formu, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Şubat 2012.
[12] K. C. Güven., Tıbbi Formüller, İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi, HÜSNÜTABİAT Matbaası, 1973.
[13] https://bumlab.bartin.edu.tr/cihazlar/uvvisnir-spektrofotometresi.html.
[14]A.M. Abdelghany., F.H. ElBatal., H.A. ElBatal., F.M. EzzElDin., Optical and FTIR structural studies of CoO-doped sodium borate, sodium silicate and sodium phosphate glasses and effects of gamma irradiation-a comparative study. Journal of Molecular Structure 1074 503–510, (2014).

The wound healing activity of Sodium pentaborate pentahydrate (NaB) containing hydrogel

Ayşegül Doğan[1], Selami Demirci[2], Fikrettin Şahin[1]

[1]Genetics and Bioengineering Department, Faculty of EngineeringYeditepe University, Kayisdagi, Istanbul, Turkey (aysegul.dogan@yeditepe.edu.tr)

[2]National Heart, Lung and Blood Institute (NHLBI), NIH, Bethesda, USA

ABSTRACT

INTRODUCTION

Wound healing is a dynamic and complicated process that is controlled by various cells, growth factors and cytokines at the cellular level. Mechanical degeneration, burn, cut and chronic wounds caused by diabetes and bed sores are major wound classifications. Wound healing is triggered after skin injury and comprises 5 interconnected phases including homeostasis and inflammation, granulation tissue formation, neovascularization, re-epithelialization and remodeling **(Singer and Clark, 1999)**. Wound healing steps could be categorized as overlapping phases which are controlled by growth factors, cytokines and various cell types **(Werner and Grose, 2003)**. Although wound healing process under normal conditions is a well-regulated process for regeneration of skin damage, chronic wounds as a result of diabetes, systemic diseases or bed sores remains to be solved as a clinical problem. 6.5 million of chronic wounds were reported only in USA indicating the importance of non-healing wounds in dermatology field **(Sen et al., 2009)**. Diabetic patients or aged population with severe conditions have major risk due to the wound related situations such as vascular problems, infections, neuropathy and high blood glucose **(Brem and Tomic-Canic, 2007)**. Morbidity and mortality rates increase due to impairment in cell proliferation and migration, cell adhesion, vascular structure, growth factor and cytokine secretion **(Guo and DiPietro, 2010)**. Approximately 25% of the diabetic patient population has chronic wounds that require extremity amputation **(Singh et al., 2005)**. Lack of treatment options that target chronic wounds comprise huge economic, social and health problems all around the world. Although there are various treatment options including tissue engineering, growth factor application and hyperbaric oxygen administration, an efficient and cheap way of treatment is still not available. Improvement of new therapeutic options has been the aim of interest in recent years for various types of chronic (non-healing) wounds. Boron has been identified as an essential element for plants but the exact role in human physiology has not been well elucidated yet. The wound healing activity of Boron compounds has been shown in our previous studies for excisional, burn and diabetic wounds *in vitro* and *in vivo* **(Doğan et al., 2014; Demirci et al., 2015; Demirci et al., 2016**). Cell culture and preclinical analyses clearly showed that Sodium pentaborate pentahydrate (NaB) might be useful in chronic wound treatment. Sodium pentaborate pentahydrate (NaB) which has the $NaB_5O_8*5H_2O$ formula is a boron derivative which has been used in our preclinical and clinical studies. The reason for selection of NaB is the appropriate solubility in water and suitable pH in hydrogel for skin application. NaB containing hydrogel increased the healing of chronic diabetic wounds, food ulcers and bed sores. Pre-clinical analysis consist of the cell culture experiments, animal models of excisional, burn and chronic wound models. Clinical analyses are being conducted to explore the activity of compound on patient populations with diabetic foot ulcers, bed sores and radiodermatisis after radiotherapy.

METHODS

Sodium pentaborate pentahydrate (NaB) (average particle size: 5 μm) was kindly provided by National Boron Research Institute-BOREN (Ankara, Turkey). Various concentrations of NaB were prepared by dissolving in cell culture medium. 1 % (w/v) polymer (Carbopol Ultrez-21, Lubrizol, USA) was dissolved in ddH2O to prepare Carbopol-based hydrogel. 1 M sodium hydroxide (NaOH) solution was used for geleation of the polymer. Two different type of polymers (Pluronic block polymers) and NaB were mixed at 2 % (w/v) and 3 % (w/v) respectively for the final formulation with a 6.5 pH. Gel formulation was kept at 4°C until use. The wound healing activity of NaB has been conducted by preclinical and clinical analysis. Preclinical analysis comprises the antimicrobial, cell culture and animal model experiments. 6 microorganism including bacteria, yeast, and fungus has been selected for further Minimum inhibition concentrations (MICs), Minimum bactericidal (MBC) and fungicidal (MFC) concentration calculations. HF (Human fibroblasts) cells have been used in *in vitro* scratch closure and molecular mechanism analyses. *In vivo* part of the preclinical analyses was conducted by excisional wound model. Wound closure was monitored by every other day by wound pictures and histological analyses. Wound healing and tissue vascularization have been shown by pathological examination, immuno-staining experiments, gene and protein analysis. Human clinical trials are being conducted on various patient populations including diabetic foot ulcers, chronic wounds and bed sores by a routine daily treatment. Gel application has been conducted twice a day onto the wound tissue until granulation tissue formation has occurred.

RESULTS AND DISCUSSION

Sodium pentaborate pentahydrate (NaB) had a moderate antibacterial and significant anticandidal and antifungal activities **(Table 1)**. MIC values of NaB ranges between 1.875–7.5 mg/ml for different bacteria and it was 0.469 mg/ml for Candida albicans and Aspergillus niger. NaB had a broad antimicrobial activity against microorganisms which could be promising for wound healing by preventing infection.

Table 1. MIC and MBC/MFC values of NaB determined by micro-well dilution assay **(Demirci et al., 2016)**.

Microbial Species	MIC (mg/ml)	MBC/MFC
Escherichia coli ATCC 10536	7.5	>15 μg/ml
Staphylococcus aureus ATCC 6538	1.875	3.75 mg/ml
Pseudomonas aeruginosa ATCC 15442	7.5	7.5 mg/ml
Klebsiella pneumoniae ATCC 13883	3.75	3.75 mg/ml
Aspergillus niger ATCC 16404	0.469	3.75 mg/ml
Candida albicans ATCC 10231	0.469	>15 μg/ml

Notes: Minimum inhibition concentrations (MICs), Minimum bactericidal (MBC) and fungicidal (MFC)

NaB enhanced cell proliferation, migration and expression of growth factors in cultured fibroblast and endothelial cells. Four different concentrations of NaB (15, 20, 100 and 200 μg/ml) were tested *in vitro* for further experiments and cell viability was increased in a dose and time dependent manner. ECM gene and protein expression levels were significantly increased in cultured cells.
Macroscopic and histopathologic examination of excisional, burn and diabetic wounds created in rat models *in vivo* showed that NaB containing hydrogel enhanced wound healing rate in diabetic wounds **(Figure 1)**. Wound contraction and collagen deposition was enhanced in the wound area of excisional wounds in a rat animal model.

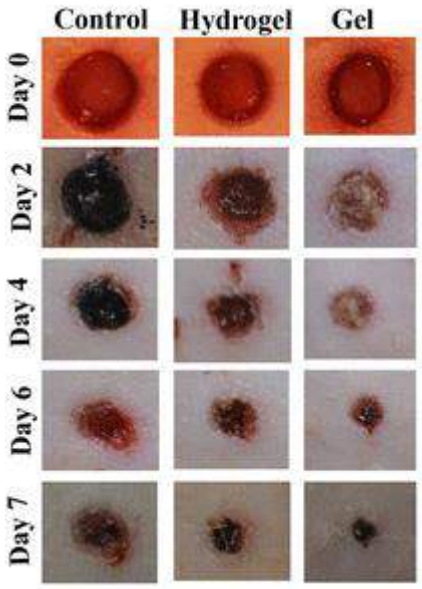


Figure 1. Macroscopic evaluations of wound contraction in all experimental groups in a time dependent manner. Notes: Untreated (control), treated with vehicle (hydrogel) and 3 % (w/v) Sodium pentaborate pentahydrate (NaB) containing Carbopol-based hydrogel (Gel) **(Doğan et al., 2014)**.

Fibroblast migration, collagen deposition and epithelization in the wound area were significantly increased in NaB containing gel application. VEGF, TNF-α, and TGF-β mRNA levels were significantly increased in Gel treatment group indicating the enhanced wound healing process at the molecular level. VEGF expression resulted in tissue vascularization and thus enhanced wound healing. Clinical analyses of chronic wounds confirmed the preclinical experiment results. Non-healing chronic wounds healed rapidly depending on the situation of wound and the patients conditions. One of the patients with a chronic foot ulcer was treated for 20 days with the hydrogel formulation daily (twice a day). Wound was completely healed at the end of 20 days indicating the remarkable healing activity **(Figure 2A)**. In addition to diabetic foot ulcer, bed sores are very difficult to treat in clinics. NaB containing gel formulation was successful in bed sore treatment after 11 week administration. All infection was removed from the wound area and wound was completely healed **(Figure 2B)**.



Figure 2. Macroscopic evaluations of chronic and bed sores for two different patient. (A) Diabetic foot ulcer treatment. (B) Bed sore treatment.

CONCLUSIONS

Overall data from pre-clinical and clinical analyses demonstrated that boron has a potential promising therapeutic activity against excisional, chronic and burn wounds. Sodium pentaborate pentahydrate (NaB) as a boron derivative is suitable for skin application in hydrogel formulation. Cell proliferation, cell migration has been increased significantly in gel treated wounds. In the current study, wound healing activity of NaB containing gel formulation has been shown *in vitro* and *in vivo*. Further studies are required to solve exact molecular mechanism at the cellular level.

REFERENCES

Demirci, S., Doğan, A., Karakuş, E., Halıcı, Z., Topçu, A., Demirci, E., & Sahin, F., Boron and poloxamer (F68 and F127) containing hydrogel formulation for burn wound healing. Biological trace element research. 168(1) 169-180, 2015.

Demirci, S., Doğan, A., Aydın, S., Dülger, E. Ç., & Şahin, F., Boron promotes streptozotocin-induced diabetic wound healing: roles in cell proliferation and migration, growth factor expression, and inflammation. Molecular and cellular biochemistry. 417(1-2) 119-133, 2016.

Doğan, A., Demirci, S., Çağlayan, A. B., Kılıç, E., Günal, M. Y., Uslu, Ü., Cumbul, A., & Şahin, F., Sodium pentaborate pentahydrate and pluronic containing hydrogel increases cutaneous wound healing in vitro and in vivo. Biological trace element research. 162(1-3), 72-79, 2014.

Singer, A. J., & Clark, R. A., Cutaneous wound healing. New England journal of medicine. 341(10) 738-746, 1999.

Werner, S., Grose, R., Regulation of wound healing by growth factors and cytokines. Physiol Rev. 83(3) 835–870, 2003.

Sen, C. K., Gordillo, G.M., Roy. S., Kirsner, R., Lambert, L., Hunt, T. K., Gottrup, F., Gurtner, G. C., Longaker, M. T., Human skin wounds: a major and snowballing threat to public health and the economy. Wound Repair Regen. 17(6) 763–771, 2009.

Brem, H., Tomic-Canic, M., Cellular and molecular basis of wound healing in diabetes. J Clin Invest. 117 1219–1222, 2007.

Guo, S., DiPietro, L. A., Factors affecting wound healing. J Dent Res. 89 219–229, 2010.

Singh, N., Armstrong, D. G., Lipsky, B. A. Preventing foot ulcers in patients with diabetes. JAMA. 293 217–228, 2005.

Assessment of the anti-quorum sensing activity and cytotoxicity of potassium metaborate

Ozgur CEYLAN[1*], Nurdan SARAC[2], Aysel UGUR[3], Tuba BAYGAR[4]

[1]Department of Food Processing, Ula Ali Kocman Vocational School, Mugla Sitki Kocman University, Turkey (e-mail: ozgurceylan@mu.edu.tr)

[2]Department of Biology, Faculty of Science, Mugla Sitki Kocman University, Turkey (e-mail: nsarac@mu.edu.tr)

[3]Section of Medical Microbiology, Department of Basic Sciences, Faculty of Dentistry, Gazi University, Turkey (e-mail: ayselugur@hotmail.com)

[4]Material Research Laboratory, Research Laboratories Center, Mugla Sitki Kocman University, Turkey (e-mail: tubaygar@mu.edu.tr)

ABSTRACT

Boron has important roles in physiological and metabolic activities of microbial systems. The most interesting of them is related to bacterial quorum sensing. Boron is present in the bacterial quorum sensing molecule autoinducer Al-2. The resistance to many therapeutic drugs develops only a few years after the clinical release of the antimicrobial treatment. However, a new field of drug development targets group-beneficial traits that offer little selective advantage to resistant bacteria. As quorum sensing controls group behaviors, it has become a prominent target for new antimicrobial drugs.

In this study, the quorum sensing (QS), violacein pigment production, and swarming/swimming migration inhibition activities were determined using *Chromobacterium violaceum* CV026, CV 12472 and *Pseudomonas aeruginosa* PA01 strains, respectively. The cytotoxic effect of potassium metaborate was evaluated by 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-tetrazolium bromide (MTT) assay using murine fibroblast cell line NIH-3T3. The minimum inhibitory concentrations (MIC) of the potassium metaborate were determined as 1.25 mg/ml for *C. violaceum* CV 026 and, as 5 mg/ml for CV 12472. Anti-qs activity assays were continued with sub-MIC concentrations of potassium metaborate. Potassium metaborate showed 93.5±0.5% pigment inhibition of CV026 at the 0.625 mg/mL concentration. This pigment inhibition rate was determined as 85±1% for 0.312 mg/mL and 49±1% for 0.156 mg/mL concentrations. In qualitative analysis was observed that potassium metaborate reduce high levels violacein pigment production. At MIC/2 and MIC/4 concentrations, potassium metaborate inhibited violacein pigment production by 100%. Violacein inhibition of potassium metaborate at the MIC/8 concentration was determined as 47.35±0.85%. In the rest of the study, QS related swarming/swimming motilities were investigated in pathogenic bacteria PA01. For the concentration of 100 µg/mL potassium metaborate, the inhibition rates in swarming/swimming motility of PA01 were 11.8±1.5% and 9.5±0.4%, respectively. These observations along with our results which suggest that potassium metaborate can inhibit quorum sensing and QS related virulence processes in pathogenic bacteria opens up a new approach to prevent antibiotic resistance. This compound has low cytotoxicity at the tested concentrations and the results demonstrated that potassium metaborate may be used as a safe antibacterial drug without the risk of antibiotic resistance.

Keywords: Potassium metaborate, Quorum sensing, Violacein inhibition, Swarming motility, Swimming motility, Cytotoxicity.

INTRODUCTION

The increasing incidence of multidrug resistant pathogens has stimulated the search for new antivirulence agents. The phenomenon termed "quorum-sensing," bacterial cell-to-cell communications enables bacterial population to release signal molecules called quorum-sensing autoinducers (QSAs) (Rutherford et al., 2012), which activate specific receptors associated with transcription signals for controlling various biochemical processes. With these processes QS regulates diverse bacterial functions including antibiotic formation, virulence factor expression, luminescence, biofilm formation, motility and pigment production (Whitehead et al., 2001; Fuqua et al., 2002). For these reasons, the search for antiquorum-sensing agents offers a new perspective on the application of new synthetic compounds as therapeutic agents, which by inhibiting cell-to-cell communications could be used to control bacterial resistance (Domingo and Lopez, 2003).

Boron occupies a special place in the periodic table. It is in the same period as carbon, but has one less electron. Therefore, it has many similarities with carbon in terms of structural features, which make it very useful in the world of carbon in organic and medicinal chemistry (Yang et al., 2003). Boron is used in many different areas such as fertilizers, insecticides, corrosion inhibitors, buffers in pharmaceutical compounds and dye stuff production (Barth, 1998). Some boron compounds are known to be resistant to bacteria, viruses, fungi and molds (Spinillo et al., 1997; Luan et al., 2008). The boron is also important for the quorum sensing mechanism because it is in the autoinducer AL-2 structure (Lowery et al., 2010). Therefore, many boron-containing natural as well as synthetic compounds with antibacterial, antifungal and/or antiviral activities usually are autoinducers which are regulated and induced by bacterial QS (Chen et al., 2002). Borates are oxy anions containing boron. They can be considered as derivatives of boric acid (H_3BO_3) and may be prepared in different formats. Examples of different structures; metaborate (BO_2^-), diborate ($B_2O_5^{4-}$), triborate ($B_3O_7^{5-}$), tetraborate ($B_4O_9^{6}$) (Anonymous, 2013). Borate materials have attracted considerable attention in the past decades due to their rich structural chemistry and potential applications in mineralogy and industry (Wang et al., 2006). Antimicrobial borates may also be preferred for their antimicrobial properties, although silver compounds are generally used, because they are inexpensive and easily available (Gorjanc et al., 2010; Holtz et al., 2012).

In this study, anti-QS activity of potassium metaborate on biomonitor strains and its cytotoxic effect on 3T3 fibroblast cells were determined.

METHODS

Bacterial strains and chemicals

Chromobacterium violaceum CV 12472, CV026 and *Pseudomonas aeruginosa* PA01 were purchased from Spanish Type Culture Collection (CECT). NIH 3T3 (mouse embryonic fibroblast cell line) provided from American Type Culture Collection (ATCC, Manassas, VA, USA), Kanamycin sulfate (≥ 99%), N-hexanoyl-DL-homoserine lactone (C_6HSL, ≥ 97%), N-decanoyl-DL-homoserine lactone (C_{10}HSL,≥ 97%), and ethyl acetate (≥ 99.7%), 3-(4, 5-dimethylthiazol-2-yl)-2, 5-dimethyl tetrazolium bromide (MTT), Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM)-high glucose and Fetal Calf Serum (FCS) were purchased from Sigma-Aldrich. All media used in the study and other chemicals were purchased from Merck.

Bioassay for anti-quorum sensing activity using CV026

The assays were done as described in the methodology proposed by Choo et al. (2006) and McLean et al. (2004). Production of violacein by the mutant CV026 strain was possible upon external addition of C_6HSL. To investigate the inhibitory effects of potassium metaborate on this process, cells were treated simultaneously with diverse concentrations of the potassium metaborate and the violacein production was measured. An overnight culture of *C. violaceum* CV026 (in Luria Bertani (LB) broth, 30°C) was adjusted to an OD 600 of 0.1, and then 10 µL of bacterial suspension was added to sterile microplate wells containing 170 µL of LB media supplemented with 1 µL of C6-HSL (15 M), and 20 µL of potassium metaborate to achieve final sub-MIC concentrations. Control tubes received 20 µL of LB instead of potassium metaborate. Tubes were incubated aerobically for 24 h. The absorbance was read at 585 nm. The percentage of violacein inhibition was calculated by following the formula:

$$\text{Violacein inhibition (\%)} = \frac{OD585_{Control} - OD585_{Sample}}{OD585_{Control}} \text{x}100$$

Violacein inhibition assay

Potassium metaborate was subjected to qualitative analysis to find their QSI potentials against *C. violaceum* CV 12472 (Packiavathy et al., 2012). Overnight culture (10 µL) of *C. violaceum* (adjusted to 0.4 OD at 600 nm) was added into sterile microtiter plates containing 200 µL of LB broth and incubated in the presence and absence of various concentrations of potassium metaborate (0.156–5 mg/mL). LB broth containing *C. violaceum* CV 12472 was used as a positive control. These plates were incubated at 30°C for 24 h and observed for the reduction in violacein pigment production. Violacein pigment inhibition was assessed by the same formulation as the anti-QS method.

Swarming and swimming assays

The swimming and swarming motility assays were performed by following the method of Deziel et al. (2001). In swimming assay, 3 µL overnight culture of the *P. aeruginosa* PA01 (0.4 OD at 600 nm) were point inoculated at the centre of the swimming agar medium consisting of 1% tryptone, 0.5% NaCl and 0.3% agar with increasing concentrations of potassium metaborate (50, 75 and 100 µg/mL). For swarming assays, 5 µL (0.4 OD at 600 nm) overnight cultures of PA01 were inoculated at the centre of the swarming agar medium consisting of 1% peptone, 0.5% NaCl, 0.5% agar and 0.5% of filter-sterilised D-glucose with increasing concentrations of potassium metaborate (50, 75 and 100 µg/mL). The plates were then incubated at 30 °C in upright position for 16 h. The reduction in swimming and swarming migration was recorded by measuring the swim and swarm zones of the bacterial cells after 16 h.

Cytotoxic activity

NIH 3T3 cells were grown in Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM)-high glucose, supplemented with 10% heat-inactivated Fetal Calf Serum (FCS), L-glutamine (2 mM), antibiotic-antimycotic solution (10.000-unit penicillin, 10 mg streptomycin and 25 µg amphotericin B per mL). Cells were maintained at 37°C, in a humidified atmosphere of 5% CO_2. Cytotoxicity evaluation of potassium metaborate on 3T3 fibroblast cells were screened using MTT (3-(4, 5-dimethylthiazol-2-yl)-2, 5-dimethyl tetrazolium bromide) colorimetric assay (Mossman, 1983). Briefly, 3T3 fibroblast cells were cultured in 96-well microtiter tissue culture plates at plating density of 10.000 cells per well (200 µL) for 24 h. After incubation, 100, 50, 25, 12.5, 6.25 and 3.12 mM of potassium metaborate concentrations were added and incubated for 24 h. To determine the cell viability, 20 µl MTT solution (5 mg/mL) was added to each well and incubated for additional 3 h. The wells were discharged and 100 µl DMSO was added to each well to solubilize the formazan crystals and incubated for 20 min. Absorbances of the wells were measured at 540 nm on a microplate reader. Each concentration was repeated in six wells and the cell viability of the control was accepted as 100%.

RESULTS AND DISCUSSION

The MIC values of potassium metaborate against CV 026 and CV 12472 strains were determined as 1.25 mg/mL and 5 mg/mL, respectively. Violacein pigment inhibition rates against biomonitor strains are given in Table 1 and Figure 1. To comprehend the mechanism of anti-QS by potassium metaborate, we carried out the AHL-based *in vitro* QS competition assay with a suitable biosensor strain (*C. violaceum* CV026). Our results indicated that compared with the control which did not contain any compound, the AHL mediated violacein pigment production in CV 026 was much lower in the presence of different potassium metaborate concentrations. Violacein production was inhibited

by 93.5%, 85%, and 49% at MIC/2, MIC/4 and MIC/8 potassium metaborate treatment, respectively. However, it was found that potassium metaborate at a concentration of 0.078 mg/ml (MIC/16) provided 36.5% inhibition of violacein pigment production.

Table 1. Percentage of violacein inhibition against *C.violaceum* CV 026, and CV 12472.

Concentrations	% of violacein inhibition	
	CV 026	CV 12472
MIC	100±0	100±0
MIC/2	93.5±0.5	100±0
MIC/4	85±1	100±0
MIC/8	49±1	47.35±0.85
MIC/16	36.5±4.5	25.8±2.2
MIC/32	30±1	19.2±0.3

In qualitative analysis, potassium metaborate showed an inhibition in HSL-mediated violacein production in *C.violaceum* CV 12472 with MIC, MIC/2 and MIC/4 of 100%. This inhibition was about 47.35% at a concentration of 0.625 mg/mL (MIC/8) for the potassium metaborate (Table 1 and Figure 1). These results are important to overcome the increasing resistance to antibiotics. Yılmaz (2012) reported that boric acid inhibits *Staphylococcus aureus* and *Acinetobacter septicus* at 3.80 mg/mL and *E. coli* and *Pseudomonas aeruginosa* at 7.60 mg/mL. In the same study for borax, higher values of MICs and MBCs values were reported for the same bacteria. In many such studies, the antimicrobial effect of boron compounds is considered to be a normal result considering the presence of antibiotics (Boromycin, aplasmomycin, tartrolon, barophycin) and derivatives containing many natural boron compounds. Although many natural boron-containing antibiotics and derivatives are available, the observation of borate in a signaling role in bacteria is unusual and has generated considerable interest. Obvious questions arose concerning the role of enzymes in the conversion of 4,5-dihidroxy-2,3-pentanedione and its cyclization form to the hydrate and boron complex AI-2 and whether the receptor protein LuxP is required to provide a driving force for hydration and to stabilize the borate complex (Konaklieva and Plotkin, 2006). According to the current literature, there have been no published data to show the anti- QS activity of potassium metaborate. In this context, it was considered necessary to investigate which enzymes are involved in the binding of QS activity of potassium metaborate with Al-2.

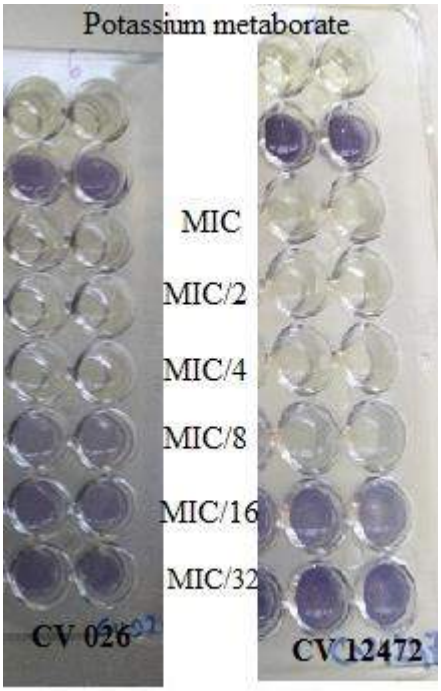


Figure 1. Effect of different MICs values of potassium metaborate on anti-QS activity (with *C.violaceum* CV026) and violacein pigment inhibition (with *C.violaceum* ATCC 12472).

As swarming/swimming migrations play an important role in QS-mediated biofilm formation in uro-pathogens, such as *P. aeruginosa* PAO1; we examined the anti-QS potential of potassium metaborate against QS dependent swarming/swimming motility in this strain. The Table 2 shows that potassium metaborate inhibited the swarming activity of the bacteria by 11.8± 1.5% at a concentration of 100 µg/mL. However, a major inhibition in the migration of PA01 was obtained only at 100 µg/mL with a percentage of swimming inhibition about 9.5%. The only similar study found in the literature, Seyhan et al. (2018) reported the effect of boronic acid molecules on various virulence factors controlled by the quorum sensing mechanism on *P. aeruginosa*. As a result of this study, the swarm motility of *P. aeruginosa* PAO1 was inhibited as 71% of 2-NFBA, 84% of 4-BFBA, 85% of 4-KFBA, 81% of 4-FLFBA, 4-FFBA of 79%, 4-MFBA of 86%, and FBA of 65% at 2 mM concentration.

Table 2. Effect of potassium metaborate on swarming/swimming motility of PA01.

	Swarming motility inhibition (%)			**Swimming motility inhibition(%)**		
	Concentrations					
Compound	100 µg/mL	75 µg/mL	50 µg/mL	100 µg/mL	75 µg/mL	50 µg/mL
Potassium metaborate	11.8±1.5	-	-	9.5±0.4	-	-

-: No inhibition

The cytotoxic activity of potassium metaborate was evaluated in normal cell line based on cell viability, using MTT colorimetric assay. The viability of the NIH-3T3 cells exposed to potassium metaborate were measured and expressed in terms of relative absorbance of potassium metaborate-treated cells, in comparison to control cells. The IC_{50} value of potassium metaborate was determined as 11.91±0.62 mM (Figure 2).

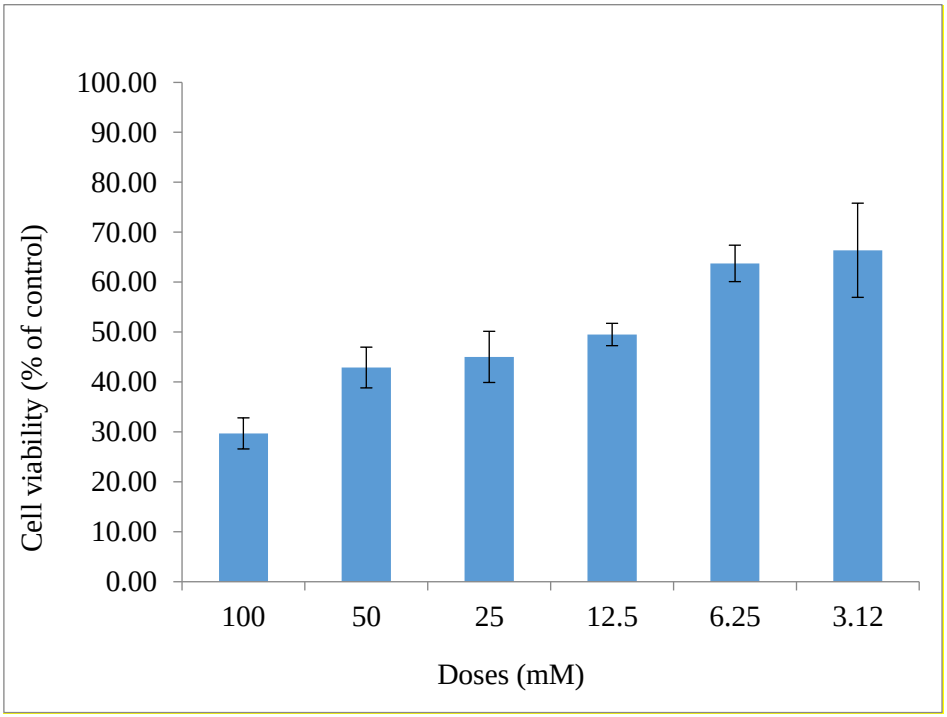


Figure 2. Cytotoxic effects of potassium metaborate on NIH-3T3 fibroblasts evaluated by MTT colorimetric assay. Results are presented as viability ratio compared to the control group. Values were expressed as the mean of six replicates.

Boron is known to be important for animal cell replication and development, but the underlying mechanism remains obscure (Eckhert 1998). Recently, as the effects on malignancies have been revealed, attention has been focused on boron compounds and is gradually increasing. Turkez et al. (2007) studied the effects of the boric acid (H_3BO_3), borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$), colemanite ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) and ulexite ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$) on human peripheral blood cells. According to their findings, boron compounds at low doses were useful in supporting antioxidant enzyme activities in human blood cultures. They reported that the boron compounds do not have genotoxic effects even in the highest concentrations, though in increasing doses they constitute oxidative stress. They concluded that the tested boron compounds can be used safely, but it is necessary to consider the tissue damages which are likely to appear depending on the oxidative stress. Hepatoprotective effects of boric acid were observed in a study conducted by the same researchers (Turkez et al. 2011).

CONCLUSIONS

In summary, the present work provided knowledge on the use of potassium metaborate, one of the important natural resources of our country, against bacterial infections, and its cytotoxic activity. Our data clearly demonstrated that the potasssium metaborate possess potent antiquorum sensing properties mediated by AHL in Gram-negative bacteria especially according to the results of violacein pigment inhibition tests. In addition, the results obtained in this study revealed that potassium metaborate showed low cytotoxic activity on NIH-3T3 fibroblasts cells. However, future studies on the mechanism of action of potassium metaborate, particularly in anti-QS activity, will be necessary to validate our findings and shed light on other biological activity studies of promising different boron compounds.

REFERENCES

Akalın, R.B., Ulusoy, S., Effects of boronic acids on the production of virulence factors by *Pseudomonas aeruginosa.* Journal of Boron 3(3), 166-173, 2018.

Anonoymous, 2013, http://www.boren.gov.tr/en/icerik.php?id=11 (Erişim tarihi: Eylül, 2013)

Barth S. Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in ground water. Water Res. 32, 685-90, 1998.

Chen, X., Schauder, S., Potier, N., Dorsselaer, A.V., Pelczer, I., Bassler, B.L., Hughson, F.M. Structural identification of a bacterial quorum-sensing signal containig boron. Nature 415, 545-549, 2002.

Choo, J.H., Rukayadi, Y., Hwang, J.K. Inhibition of Bacterial Quorum Sensing by Vanilla Extract, Lett Appl Microbiol, 42, 637–641, 2006.

Deziel E, Comeau Y, Villemur R. Initiation of biofilm formation by *Pseudomonas aeruginosa* 57RP correlates with emergence of hyperpiliated and highly adherent phenotypic variants deficient in swimming, swarming, and twitching motilities. J Bacteriol.183,1195-1204, 2001.

Domingo, D., Lopez, M., Plantas com accion antimicrobiana. Rev. Esp. Quimioter. 16, 385–393, 2003.

Eckhert, C.D. Boron stimulates embriyonic trout growth. J. Nutr. 128, 2488–2493, 1998

Fuqua, C., Greenberg, E.P., Listening in on bacteria: acyl-homoserine lactone signalling. Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 3, 685–695, 2002.

Gorjanc, M., Bukosek, V., Goronsek, M., CF4 Plasma and silver functionalized cotton. Textile Res. J. 80(20), 2204-2213, 2010.

Holtz, R.D., Lima, B.A., Souza-Filho. A.G., Brocchi, M., Alves, O.L. Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints. Nanomedicine 8(6), 935-940, 2012.

Konaklieva, M.I., Plotkin, B.J. Chemical communication-do we have a quorum? Mini. Rev. Med. Chem. 6, 817-825, 2006.

Lowery C.A., Salzameda, N.T., Sawada, D., Kaufmann, G.F., Janda, K.D. Medicinal chemistry as a conduit for the modulation of quorum sensing. J. Med. Chem. 53, 7467-7489, 2010.

Luan, Q., Desta, T., Chehab, L., Sanders, V.J., Plattner, J., Graves, D.T., Inhibition of experimental periodontitis by a topical boron based antimicrobial. J. Dent. Res. 87(2), 148-152, 2008.

McLean, R.J.C., Pierson III, L.S. ve Fuqua, C. A Simple Screening Protocol for The Identification of Quorum Signal Antagonists, J Microbiol Meth, 58, 351-360, 2004.

Mosmann, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. J. Immunol. Methods 65, 55-63, 1983.

Packiavathy I.A.S.V., Agilandeswari P., Musthafa K.S., Karutha Pandian S., Veera Ravi A. Antibiofilm and quorum sensing inhibitory potential of *Cuminum cyminum* and its secondary metabolite methyl eugenol against Gram negative bacterial pathogens. Food Res. Int. 45, 85-92, 2012.

Rutherford, S.T., Bassler, B. L., Bacterial quorum sensing: its role in virulence and possibilities for its control. Cold Spring Harb. Perspect. Med., 2(11), pii: a012427, 2012.

Spinillo, A., Capuzzo, E., Gulminnetti, R. Prevalence and risk factors for fungal vaginitis caused by non-albicans species. Amer. J. Obstet. Gynec. 176(1), 138-141, 1997.

Türkez, H., Geyikoğlu, F., Tatar, A., Keleş, S., Özkan, A. Effects of some boron compounds on peripheral human blood. Z. Naturforsch. C 62(11-12), 889-896, 2007.

Turkez, H., Geyikoğlu, F., Çolak, S. The protective eff ect of boric acid on aluminum-induced hepatotoxicity and genotoxicity in rats. Turk J. Biol. 35, 293-301, 2011.

Wang, G. M., Sun, Y. Q., Zheng, S. T., Yang, G. Y. Synthesis and crystal structure of a novel potassium borate with an unprecedented $[B_{12}O_{16}(OH)_8]^{4-}$ anion. Z. Anorg. Allg. Chem. 632(8-9), 1586-1590, 2006.

Whitehead, N.A., Barnard, A.M., Slater, H., Simpson, N.J., Salmond, G.P., Quorum sensing in Gram-negative bacteria. FEMS Microbiol. Rev. 25, 365–404, 2001.

Yang, W., Gao, X., Wang, B. Boronic acid compounds as potential pharmaceutical agents. Med. Res. Rev. 23(3), 346-368, 2003.

Yılmaz, M.T. Minimum inhibitory and minimum bactericidal concentrations of boron compounds against several bacterial strains. Turk J. Med. Sci. 42(Sup.2), 1423-1429, 2012.

The Effects of Boron on Adipogenesis and Fat Deposition in Human Adipose-Derived Stem Cells

Ezgi Avşar Abdik[1], Hüseyin Abdik[1], Pakize Neslihan Taşlı[1], Ayşen Aslı Hızlı Deniz[2], Fikrettin Şahin[1]

[1]Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering and Architecture, Yeditepe University, Istanbul, Turkey (e-mail: ezgi.avsar@yeditepe.edu.tr; huseyin.abdik@yeditepe.edu.tr; neslush@gmail.com; fsahin@yeditepe.edu.tr)

[2]Health Institutes of Turkey, Turkish Cancer Institute, Istanbul, Turkey (e-mail: asli.hizli@gmail.com)

ABSTRACT

Obesity is considered as an epidemic chronic disease due to excessive increase in fat deposition, particularly at the visceral level. Although precise mechanisms underlying its pathology are not fully understood, recent studies point to the dysregulation of the adipose tissue in terms of its response to many factors and/or those that it secretes. Adipogenesis plays a key role in mechanisms controlling fat deposition by regulating adipose development and systemic energy homeostasis that is often deregulated in obesity. The performance of currently available anti-obesity drugs is mostly insufficient in terms of achieving targets in weight loss and reversing unfavorable consequences of obesity and often results in severe side effects including hypertension, cardiovascular problems, liver complications, and psychological disorders. That being mentioned elemental boron and its derivatives have been proposed to possess a therapeutic activity on these metabolic processes in recent studies. In this study, we focused on the dose dependent effect of a boron-containing compound, sodium pentaborate pentahydrate (NaB), on adipogenesis and lipid formation in human adipose-derived stem cells (hADSCs) *in vitro*. In this report, adipogenic differentiation capacity of hADSCs is suppressed by the NaB treatment in a dose-dependent manner. NaB does not have any cytotoxic effect on the cells isolated from fat tissue at the five different concentrations (10, 20, 50, 100, and 150 μg/mL) tested for 3 days. On the other hand, 20, 50, and 100 μg/mL NaB resulted in a progressive decrease of fat deposition, suppressed main regulators of adipogenesis at the mRNA and protein expression levels. The results of this study are encouraging to undertake further investigations on potential beneficial effects boron in terms of its impact on normal and dysfunctional adipose biology. In that respect, these results pave the way to evaluate boron-containing compounds in prevention and treatment of obesity and related diseases.

Keywords: Obesity, adipogenesis, hADSCs, NaB

INTRODUCTION

Obesity is a growing worldwide health challenge and more than 2.1 billion people are overweight and obese, and also predicted to be estimated 2.8 million obesity related deaths annually worldwide. Precise mechanisms of obesity are not fully understood, however adipogenesis and hypertrophy are known to contribute to the development of obesity [1]. Adipogenesis is a cell process of differentiation from committed preadipocytes into mature adipocytes, and plays an important role in adipose development and systemic energy homeostasis. Adipogenesis is regulated by several transcriptional regulators including, CCAAT-enhancer-binding proteins (C/EBPα) and peroxisome proliferator-activated receptor gamma (PPARγ) [2]. PPARγ), a member of nuclear-receptor superfamily, has been shown to act as the master regulator of adipogenesis [3]. Overexpressing PPARγ is sufficient to induce adipocyte differentiation in fibroblasts, and deficiency of PPARγ fails to promote adipogenic programmes and results in lipodystrophy [4-5]. Moreover, other factors or pathways including pro-adipogenic factors such as C/EBPs, regulate adipogenesis via PPARγ-dependent mechanisms [6]. Therefore, PPARγ has been considered as a therapeutic target for the treatment of obesity-related disorders.

Obesity treatment should focus on targeting lipid metabolism related pathways to limit lipid storage and adipocyte generation. Some of the chemicals such as boron and its derivatives are related to these metabolic processes. Boron has been recognized as an essential semi-metal element for plants since 1925s. It was reported that boron deprivation significantly affects both physiological and metabolic systems of the mammalian body [7–12]. Although limited numbers of reports have shown the weight loss inducing effect of boron derivatives, the precise mechanism of action behind boron mediated weight loss is unclear.

The aim of the study was to investigate the dose dependent effect of sodium pentaborate pentahydrate (NaB) on adipogenesis and lipid formation of human adipose-derived stem cells (hADSCs), *in vitro*.

METHODS

Cell Viability Assay

Cell viability was measured by the MTS assay. The absorbance at 490 nm was measured by an ELISA plate reader.

Differentiation of hADSCs and Oil Red O Staining

Adipogenic differentiation medium was composed of DMEM, 10% (v/v) FBS, 1 μM dexamethasone, 100 μM indomethacin, 500 μM IBMX and 0.01 mg/mL insulin. After 24 h, cell were incubated with or without different concentration of NaB for 10 days with differentiation medium which were changed every other day. After differentiation process, cells were incubated with oil red o solution diluted 6:4 in PBS for 1 hour for staining and observed under the light microscope [13].

Reverse Transcription Polymerase Chain Reaction (RT-PCR) Analysis

Real time PCR was performed using Maxima SYBR Green/ROX. The results of RT-PCR data were normalized to the mRNA level of GAPDH.

Western Blot Analysis

Proteins were loaded on Mini-PROTEAN TGX Precast Gels and transferred to nitrocellulose membranes. The membranes were incubated overnight at 4 °C with the following primary antibodies. The membranes were then probed with horseradish peroxidase (HRP)-conjugated antibody for 1 hour at RT. The images were taken using a lumino-meter system, and band intensities were measured by Image Lab Software V.5.2.1.

Statistical Analysis

The statistical analysis of the results were analysed one-way ANOVA with the multiple-comparison Tukey's test.

RESULTS AND DISCUSSION

Cytotoxicity of NaB in hADSCs

The impact of various NaB concentrations (10, 20, 50, 100 and 150µg/mL) on hADSCs viability was tested for 3 days. The results showed that NaB was not toxic to hADSCs at neither of all the concentrations tested (Figure 1a). On the contrary, NaB increased the survival of cells at each concentration for day 2 and 3 when compared to NC.

Oil Red O Staining

hADSCs were exposed to NaB at different doses (20, 50 and 100 µg/ml) and cell differentiation was performed with a differentiation medium. Treatment of hADSCs with NaB markedly inhibited adipocyte differentiation dose-dependently (Figure 1b). These results indicated that NaB may have been efficiently inhibiting adipocyte differentiation and have potential of anti-obesity effects in hADSCs.

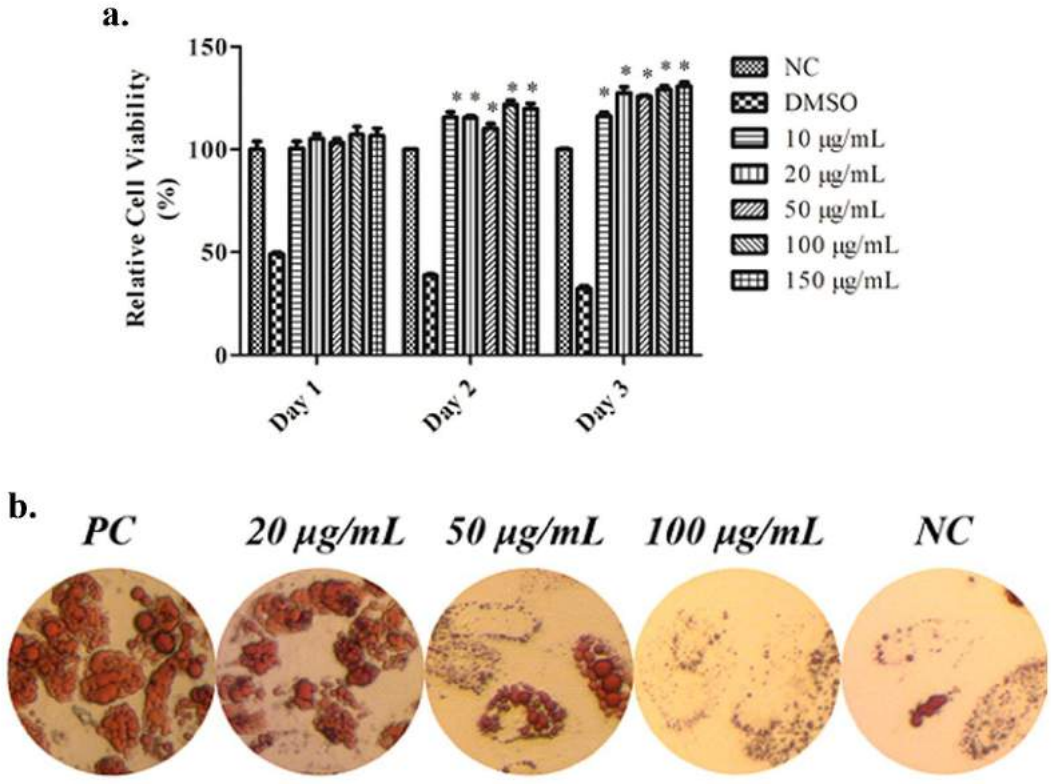


Figure 1: a) Cytotoxicity of different concentrations of NaB treatment on hADSCs at day 1, 2 and 3. b) Effects of NaB on adipocyte differentiation of hADSCs as determined by Oil Red O staining. Scale bar: 100µm PC: Positive Control, NC: Negative Control*p< 0.05 versus the NC.

RT-PCR and Western Blot Analysis

Cells treated with NaB during adipogenic differentiation showed the lowest mRNA expressions of the all marker genes (adiponectin, αP2, LPL and PPAR-γ) compared to PC groups for all the concentrations. NaB applications decreased adiponectin, αP2, LPL and PPAR-γ expression levels at the end of the 10 days. 100 µg/mL NaB was shown most effective gene expression levels compared to PC while the PC exhibited higher expression levels of adipogenic markers (Figure 3a).

All NaB-treated groups significantly decreased PPAR-γ expression at the end of 10 days differentiation period. However, 20 and 50 µg/mL NaB exerted similar effect on PPAR-γ level compared to 100 µg/mL NaB. On the other hand, all NaB-treated groups significantly decreased CEBPα level. 100 µg/mL NaB application was show higher inhibition ratio, in both CEBPα and PPAR-γ levels (Figure 3b).

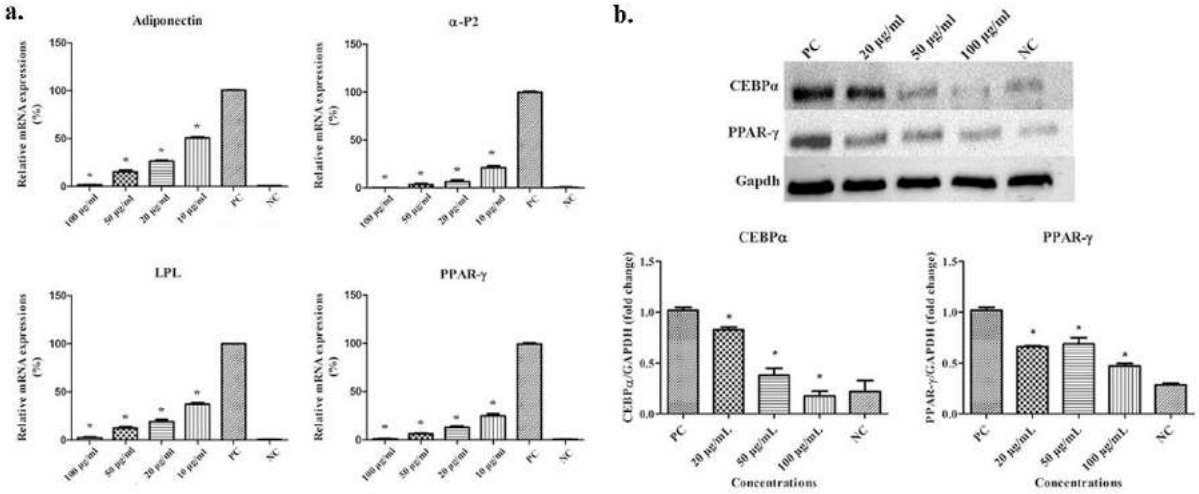


Figure 3: a) Relative mRNA expressions of Adipogenesis related genes on NaB treated groups, adipogenic differentiated cells as a PC and non-differentiated cells as a NC. b) Western blot analysis for CEBPα and PPAR-γ of NaB-treated hADSCs at day 10, PC: Positive Control, NC: Negative Control.*$p < 0.05$ versus the PC.

CONCLUSIONS

In conclusion, the results showed that the NaB has not any cytotoxic effect on the cell isolated from fat tissue for determined five different concentrations. Adipogenic differentiation capacity of hADSCs may be suppressed by the NaB in a dose dependent manner. According to the results, it can be said that NaB can be used for obesity treatment for the properties of inhibition capacity to fat deposition effect of the NaB on hADSCs. The results of this study suggest a promising approach for the management for the treatment of obesity and related diseases. However, further studies must be performed to reveal role on metabolic activities for using a clinically approved treatment method and drug component.

REFERENCES

1.Jung U. J., Choi M-S., Obesity and its metabolic complications: the role of adipokines and the relationship between obesity, inflammation, insulin resistance, dyslipidemia and nonalcoholic fatty liver disease, International journal of molecular sciences, 15(4):6184-223, 2014.

2.Shao X., Wang M., Wei X., Deng S., Fu N., Peng Q., Jiang Y., Ye L., Xie J., Lin Y., Peroxisome proliferator-activated receptor-γ: master regulator of adipogenesis and obesity, Current Stem Cell Research & Therapy, 11(3):282–289, 2016.

3.Rosen, E. D., Walkey, C. J., Puigserver, P., Spiegelman, B. M., Transcriptional regulation of adipogenesis. Genes & development, 14(11), 1293-1307, 2000.

4.Tontonoz, P., Hu, E., Spiegelman, B. M., Stimulation of adipogenesis in fibroblasts by PPARγ2, a lipid-activated transcription factor, Cell, 79(7), 1147-1156, 1994.

5.Koutnikova, H., Cock, T. A., Watanabe, M., Houten, S. M., Champy, M. F., Dierich, A., Auwerx, J., Compensation by the muscle limits the metabolic consequences of lipodystrophy in PPARγ hypomorphic mice, Proceedings of the National Academy of Sciences, 100(24), 14457-14462, 2003.

6.Zuo, Y., Qiang, L., Farmer, S. R., Activation of CCAAT/enhancer-binding protein (C/EBP) α expression by C/EBPβ during adipogenesis requires a peroxisome proliferator-activated receptor-γ-associated repression of HDAC1 at the C/ebpα gene promoter, Journal of biological chemistry, 281(12), 7960-7967, 2006.

7. Gallardo-Williams M. T., Maronpot R. R., Turner C. H., Johnson C. S., Harris M. W., Jayo M. J., Chapin R. E., Effects of boric acid supplementation on bone histomorphometry, metabolism, and biomechanical properties in aged female F-344 rats, Biol Trace Elem Res, 93(1–3):155–170, 2003.

8. Hall I. H., Spielvogel B. F., Griffin T. S., Docks E. L., Brotherton R. J., The effects of boron hypolipidemic agents on LDL and HDL receptor Effect of Boric Acid on Myogenic Differentiation of hADSCs binding and related enzyme activities of rat hepatocytes, aorta cells and human fibroblasts, Res Commun Chem Pathol Pharmacol, 65(3):297–317, 1989.

9. Hunt C. D., Herbel J. L., Idso J. P., Dietary boron modifies the effects of vitamin D3 nutrition on indices of energy substrate utilization and mineral metabolism in the chick, J Bone Miner Res, 9(2):171–182, 1994.

10. Kurtoğlu F., Kurtoğlu V., Celik I., Kececi T., Nizamlioğlu M., Effects of dietary boron supplementation on some biochemical parameters, peripheral blood lymphocytes, splenic plasma cells and bone characteristics of broiler chicks given diets with adequate or inadequate cholecalciferol (vitamin D3) content, Br Poult Sci, 46(1):87–96, 2005.

11. Kurtoğlu V., Kurtoğlu F., Coşkun B., Effects of boron supplementation of adequate and inadequate vitamin D3-containing diet on performance and serum biochemical characters of broiler chickens, Res Vet Sci, 71(3):183–187, 2001.

12. Nielsen F. H., Shuler T. R., Zimmerman T. J., Uthus E. O., Dietary magnesium, manganese and boron affect the response of rats to high dietary aluminum, Magnesium, 7(3):133–147, 1987.

13.Doğan A., Yalvaç M. E., Şahin F., Kabanov A. V., Palotás A., Rizvanov A. A., Differentiation of human stem cells is promoted by amphiphilic pluronic block copolymers, Int J Nanomedicine, 7:4849, 2012.

Boron-containing compounds as potential anti-obesity agents

Hüseyin Abdik[1], Ayşegül Doğan[1], Selami Demirci[2], Taha Bartu Hayal[1], Ezgi Avşar Abdik[1], Pakize Neslihan Taşlı[1], Oğuz Kaan Kırbaş[1], Fikrettin Şahin[1]

1 Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering and Architecture, Yeditepe University, Istanbul, Turkey (huseyin.abdik@yeditepe.edu.tr ; aysegul.dogan@yeditepe.edu.tr ; taha.bartu.hayal@gmail.com ; ezgi.avsar@yeditepe.edu.tr ; neslush@gmail.com ; kaan.oğuz94@gmail.com ; fsahin@yeditepe.edu.tr)

2 National Heart, Lung, and Blood Institute (NHLBI), NIH, Bethesda, USA (selami.demirci@nih.gov)

ABSTRACT

Obesity is a crucial health problem in worldwide and triggers several diseases such as type 2 diabetes, hypertension, cardiovascular disease, cancer, and metabolic syndrome or posttraumatic stress disorder (PTSD). Obesity is mainly the differentiation of pre-adipocytes into mature adipocytes (adipogenesis). Scientists have involved in studies to discover new agents for use in the treatment of obesity, and boron application has been shown to cause weight loss in experimental animals. However, the molecular mechanism of anti-obesity effect of boron has not been elucidated. In the current study, boric acid (BA) and sodium pentaborate pentahydrate (NaB) were used as an anti-obesity agents. Inhibitory effects of boron on adipogenesis of mouse pre-adipocytes have been demonstrated in *in vitro*. Both boron compounds inhibited the expression of adipogenesis-related genes and proteins via regulating critical growth factors and signaling pathways.

Keywords: Obesity, Adipogenesis, Boric Acid, Sodium Pentaborate Pentahydrate.

INTRODUCTION

Obesity which is a worldwide health problem, can lead to various diseases such as type 2 diabetes, hypertension, cardiovascular disease, cancer, and metabolic syndrome or posttraumatic stress disorder (PTSD). Rising healthcare costs, morbidity, and mortality are associated with obesity[1,2]. About 2.1 billion people are overweight or obese, moreover 2.8 million people die as a result of obesity every year [3]. Molecular mechanism of obesity has not been understood yet, however uncontrolled hyperplasia and hypertrophy of adipocytes, also called as lipocytes or fat cells, are known to cause the development of obesity [4]. Adipogenesis associated with different signaling pathways such as Wnt/β-catenin and AKT and transcriptional regulators including peroxisome proliferator-activated receptor gamma (PPARγ) and CCAAT-enhancer-binding proteins (C/EBPs)[5-7]. T cell factor/lymphoid-enhancing factor (TCF/LEF) family of transcription factors where reside in nucleus, block the expression of adipogenesis related transcriptional factors in case of stabilized β-catenin that is member of Wnt pathway, translocates into the nucleus and binds to them[8]. The main approaches for the treatment of obesity include inhibition of lipid storage and adipocyte cell propagation through related signaling pathways. Even if there are various anti-obesity agents for the obesity treatment, these agents can cause some adverse effects such as, hypertension, cardiovascular problems, liver diseases and psychiatric disorders and their use in clinical is therefore limited [9].

Boron, which is abundant element in our country, is found in various human tissues. However, the role of boron is not fully known. Boron plays a role in various metabolic activities such as bone development and maintenance [10], wound healing [11], hormone [12] and psychological activities [13]. According to recent studies, when boron is used as a dietary supplement, it causes short- and long-term weight loss[14,15]. It has been proven that, chicks which are nourished with 3 mg/kg boron, showed weight loss and reduced plasma glucose levels [16]. In a previous study, administration of boron compounds during 90 days, triggered severe body weight reduction in male rats [17]. Although it has been shown that boron reduced body weight in previous studies, the molecular mechanism of the inhibitory effect is unclear. In this study, we investigated the effects of boron compounds including BA and NaB, on adipogenesis of mouse pre-adipocyte cells and the molecular mechanism were clarified.

MATERIALS & METHODS

Materials

Boric acid (BA) and sodium pentaborate pentahydrate (NaB) were provided by Bio Basic (Canada) and the National Boron Research Institute-BOREN (Ankara, Turkey), respectively. Dulbecco's modified Eagle medium (DMEM), penicillin–streptomycin–amphotericin (PSA), fetal bovine serum (FBS) and fetal calf serum (FCS) were purchased from ThermoFisher.

Cell Lines and Differentiation

The pre-adipocyte cell lines 3T3-L1 (CL-173; ATCC, Manassas, VA) were cultured in DMEM containing 10% FCS and 1% PSA. After differentiation protocol, the cells were fixed with 4% paraformaldehyde (PFX) at +4 °C for 30 min. Then, they were stained with Oil Red O to observe lipid droplets.

Cytotoxicity Assay

Time and dose dependent effects of BA and NaB on cell viability of 3T3-L1 cells were measured by MTS assay.

Quantative Polymerase Chain Reaction (q-PCR) Analysis

Total RNA were isolated from the cells by TRIzol Reagent (ThermoFisher). cDNA were obtained from isolated total RNA by using a Transcriptor High Fidelity cDNA Synthesis Kit (Roche). SYBR Green master mix (Applied Biosystems, UK) and primers of related genes were used for qPCR.

Immunocytochemical Analysis

The cells were fixed with 4% PFX and exposed to 0.1% Triton-X 100/phosphate-buffered saline (PBS) solution followed by blocking with 1% bovine serum albumin (BSA). Anti-β-actin, anti-PPARγ, anti-CEBPα, anti-FABP4 and anti-β-catenin were applied on the cells for overnight at 4 °C. Then, AlexaFluor 488- or 647-conjugated goat anti-rabbit or anti-mouse IgG were applied for for 1 h at RT. DAPI were used for nuclei visualization.

Cytokine Array

After differentiation protocols with and without Boron compounds, total protein was isolated with RIPA and calculated with BCA assay from 3T3-L1 cells. To detect cytokine profiles, Mouse Cytokine Array C2000 (AAM-CYT-2000; RayBiotech, GA) was used following manufacturer's recommendations.

Statistical Analysis

One-way analysis of variance and Tukey post hoc tests were conducted to analyze statistical difference. As analysis tool, GraphPad Prism statistical software 5.0 was used. Differences with P values of less than 0.05 were considered statistically significant.

RESULTS & DISCUSSION

Determination of non-toxic concentrations of BA and NAB and their effects on adipogenesis of 3T3-L1 cells via cell viability assay and Oil Red O staining

3T3-L1 cells were treated with various concentrations of BA and NaB (10 µg/mL to 2000 µg/mL) and MTS assay was performed at 24 h, 48 h and 72 h. As results, BA and NaB did not exhibit cytotoxicity except highest doses (2000 µg/mL) (Figure 1 A and B). As highest non-toxic concentration, 1000 µg/mL was selected for both. Then 3T3-L1 cells were differentiated with 1000 µg/mL BA and NaB during 10 days. After 4 days, BA and NaB caused minor toxicity (Figure 1 C).

Different concentrations of BA and NaB were applied on 3T3-L1 cells during adipogenic differentiation. As results, both boron compounds exhibited inhibition in a dose dependent manner. Highest non-toxic concentration of both (1000 µg/mL) presented highest inhibitory effect according to lipid accumulation levels which are detected with Oil Red O staining and quantified with spectrophotometric analysis (Figure 1 D). 1000 µg/mL BA and NaB were applied at different periods of differentiation process to decide optimum treatment period. As results, the highest inhibition of BA and NaB was observed at the early stage of differentiation (Day 0-2) according to Oil Red O staining (Figure 1 E).

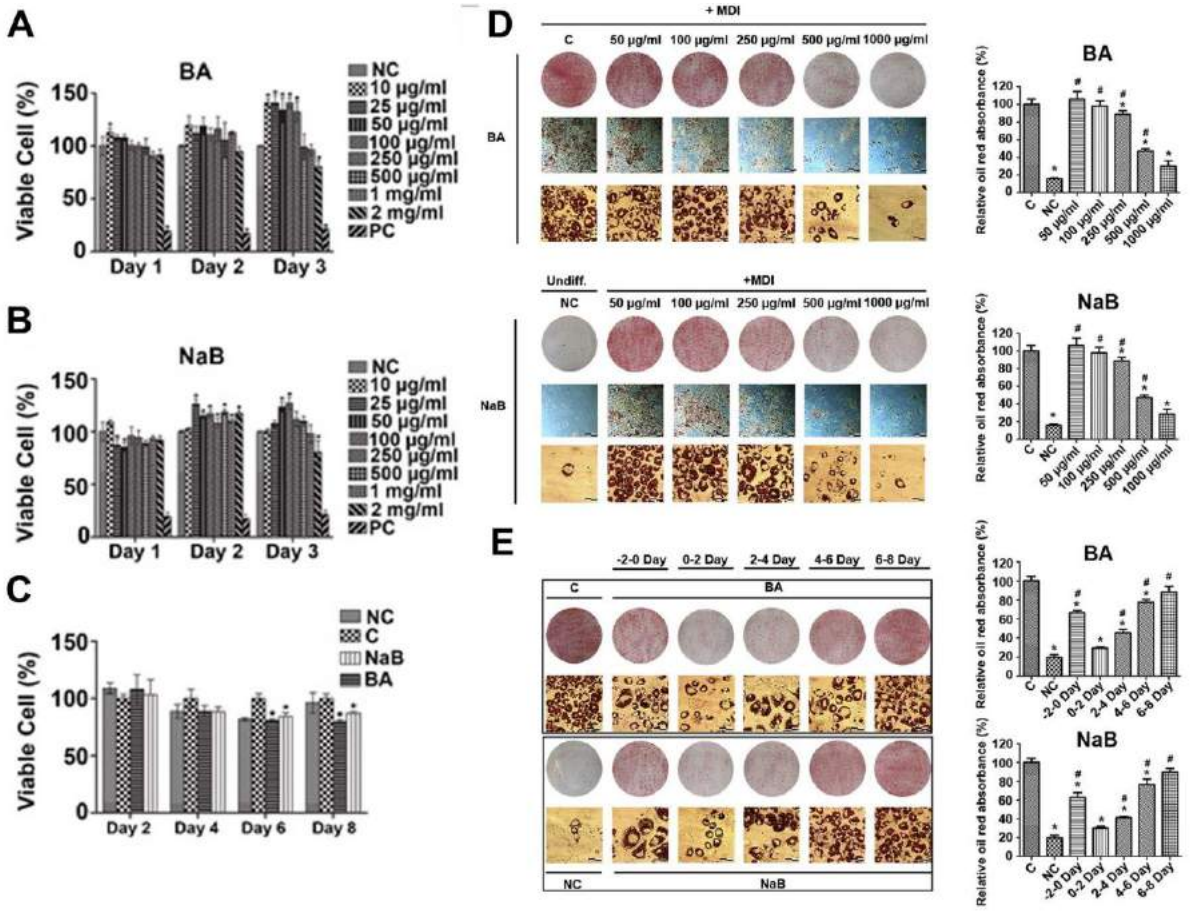


Fig 1: Effects of BA (A) and NAB (B) on the cell viability of 3T3-L1 for 3 days. (C) Relative numbers of differentiating 3T3-L1 cells treated with 1 mg/mL BA or NaB for 8 days . (D) Oil red O staining of differentiated 3T3-L1 cells treated with or without various concentration of BA or NaB. (E) Lipid accumulation in 3T3-L1 cells treated with 1 mg/mL BA or NaB for 2 days in various stages of differentiation was evaluated.

Evaluating of expression levels of adipogenesis-related genes, proteins and cytokines in the presence of BA and NaB

To check anti-obesity properties of BA and NaB, expressions of critical genes and proteins were evaluated. Both boron compounds significantly decreased the expression levels of adipogenesis-related genes at the end of the 8-day differentiation period. Expressions of CEBPα, CEBPβ, PPARγ, FASN, SREBP-1, FABP4, GLUT4, Adiponectin and Leptin were decreased in the presence of BA and NaB compared to control group (Figure 2 A). Immunucytochemistry assay was performed to detect protein expression levels of related markers including Bodipy, FABP4, PPARγ and CEBPα. As results, BA and NaB treatments caused inhibition of expression levels of these markers compared to control group (Figure 2 B). Decreased levels of these markers represent inhibition of adipogenesis.

To learn more information about molecular mechanism of anti-obesity properties of both boron compounds, cytokine assay was performed. Firstly, cells were treated with adipogenic differentiation medium with or without BA and NaB. After 2 days, expression levels of 144 cytokines were evaluated. As results, both boron compounds decreased expression levels of soluble transforming growth factor receptor 1 (sTNFR1), matrix metalloproteinase 2 (MMP2), moreover growth arrest specific gene 6 (GAS6) was decreased compared to control group. On the other hand, boron

significantly increased expression levels of basic fibroblast growth factor expression (bFGF) (Figure 2 C).

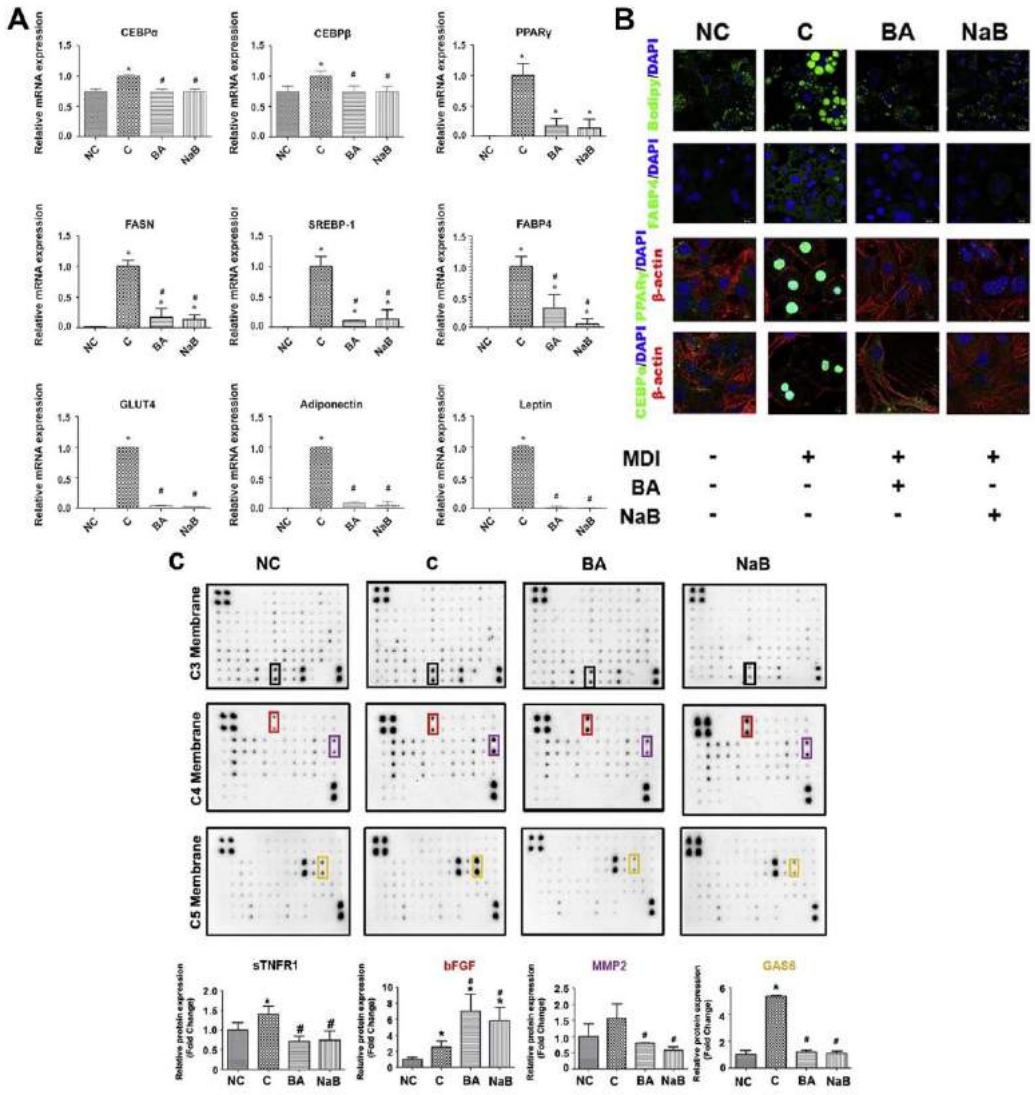


Fig 2: Expression levels of adipogenesis related (A) genes and (B) proteins of 3T3-L1 treated with or without Boron was evaluated at the end of the 8-day differentiation period. (C) The expression levels of critical cytokines were regulated by boron treatment during the early phase of differentiation.

CONCLUSION

Obesity is one of the major health problem in worldwide. Moreover, obesity can trigger several diseases. Therefore, it is very important that is discovered new, safe and effective agent for obesity treatment. Boron is found in nature and localize into different tissues. Boron plays a role in several metabolic pathways such as bone development and maintenance and wound healing. In this study, anti-obesity effects of Boron were proven in several aspects including expression levels of genes, proteins and cytokines. In conclusion, the results showed that the BA and NaB has not any cytotoxic

effect on 3T3-L1 cells except highest concentration (2000 µg/mL). Adipogenic differentiation capacity of 3T3-L1 were suppressed by the BA and NaB in a time and dose dependent manner. Expression levels of adipogenesis related genes, proteins and cytokines were significantly decreased by BA and NaB treatment. Current study has shown that boron is a promising agent in the treatment of obesity.

REFERENCES

1. Ahima RS, Lazar MA. The health risk of obesity—better metrics imperative. Science. 341 (6148):856-858, 2013.
2. Farr OM, Sloan DM, Keane TM, Mantzoros CS. Stress-and PTSD-associated obesity and metabolic dysfunction: a growing problem requiring further research and novel treatments. Metabolism-Clinical and Experimental. 63 (12):1463-1468, 2014.
3. Smith KB, Smith MS. Obesity statistics. Primary care: clinics in office practice. 43 (1):121-135, 2016.
4. Bak E, Park H, Kim J, Yoo Y, Cha J. Inhibitory effect of evodiamine alone and in combination with rosiglitazone on in vitro adipocyte differentiation and in vivo obesity related to diabetes. International journal of obesity. 34 (2):250, 2010.
5. James AW. Review of signaling pathways governing MSC osteogenic and adipogenic differentiation. Scientifica. 2013, 2013.
6. Ji E, Jung M, Park J, Kim S, Seo C, Park K, et al. Inhibition of adipogenesis in 3T3-L1 cells and suppression of abdominal fat accumulation in high-fat diet-feeding C57BL/6J mice after downregulation of hyaluronic acid. International Journal of Obesity. 38 (8):1035, 2014.
7. Lefterova MI, Haakonsson AK, Lazar MA, Mandrup S. PPARγ and the global map of adipogenesis and beyond. Trends in Endocrinology & Metabolism. 25 (6):293-302, 2014.
8. Prestwich TC, MacDougald OA. Wnt/β-catenin signaling in adipogenesis and metabolism. Current opinion in cell biology. 19 (6):612-617, 2007.
9. Derosa G, Maffioli P. Anti-obesity drugs: a review about their effects and their safety. Expert opinion on drug safety. 11 (3):459-471, 2012.
10. Nielsen FH. Update on human health effects of boron. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. 28 (4):383-387, 2014.
11. Demirci S, Doğan A, Karakuş E, Halıcı Z, Topçu A, Demirci E, et al. Boron and poloxamer (F68 and F127) containing hydrogel formulation for burn wound healing. Biological trace element research. 168 (1):169-180, 2015.
12. Sheng MH-C, Taper LJ, Veit H, Qian H, Ritchey SJ, Lau K-hW. Dietary boron supplementation enhanced the action of estrogen, but not that of parathyroid hormone, to improve trabecular bone quality in ovariectomized rats. Biological trace element research. 82 (1-3):109-123, 2001.
13. Penland JG. The importance of boron nutrition for brain and psychological function. Biological trace element research. 66 (1-3):299-317, 1998.
14. Aysan E, Sahin F, Telci D, Yalvac ME, Emre SH, Karaca C, et al. Body weight reducing effect of oral boric acid intake. International journal of medical sciences. 8 (8):653, 2011.
15. Kucukkurt I, Akbel E, Karabag F, Ince S. The effects of dietary boron compounds in supplemented diet on hormonal activity and some biochemical parameters in rats. Toxicology and industrial health. 31 (3):255-260, 2015.
16. Hunt CD. The biochemical effects of physiologic amounts of dietary boron in animal nutrition models. Environmental health perspectives. 102 (suppl 7):35-43, 1994.
17. Weir Jr RJ, Fisher RS. Toxicologic studies on borax and boric acid. Toxicology and applied pharmacology. 23 (3):351-364, 1972.

DİYABETİK YARALARIN NANO-BORİK ASİT PARÇACIK EMDİRİLMİŞ POLİÜRETAN SÜNGERLERLE TEDAVİSİ

RANA KAPUKAYA[1] , AHMET KAPUKAYA[2]

[1]Uzm Dr. Adana Şehir Hastanesi Plastik Rekonstrüktif ve Estetik Cerrahi Kliniği
dr_rana@hotmail.com

[2]Prof. Dr. SBÜ Adana Şehir Hastanesi Ortopedi Ve Travmatoloji kapukayaahmet@gmail.com

ÖZET

Diyabete sekonder oluşan yara, tedavisi en zor yara kapsamındadır. Günümüzde bu yaraların tedavisinde çok çeşitli yöntemler uygulanmasına rağmen henüz istenilen başarılar elde edilememiştir. Biz bu yaraların tedavisinde, dünyada ilk kez, Nano-Borik Asit parçacık emdirilmiş BOR-FOAM® süngerleri ile negatif basınçlı yara tedavisi sistemini beraber kullandık ve sonuçları rapor ettik.Diyabetik yaraya sahip hastalar, Adana Şehir Hastanesi Ortopedi ve Travmatoloji kliniği ile Plastik ve Rekonstriktif Cerrahi kliniğinde özel bir sistemle tedavi edildiler. Özel olarak hazırlanmış BOR-FOAM® süngerleri, yara yatağı hazırlandıktan sonra özel bir cihaz ile kombine (VAC) edilerek yaraların yüzeylerine uygulandı. Bu sistem 5 günde bir değiştirildi. Hastaların ikisi hariç diğer tüm hastalara dört peryot uygulandı. İlk başvuruda ve her bir seansta yara kültürü, biyopsi, borik asit serum ve idrar seviyeleri, CRP, tam kan, tetkikleri yapıldı. Ayrıca bu hastalar diyabet olduğu için rutin kan şekeri takipleri gerçekleştirildi. Yaralar klinik ve histopatolojik olarak değerlendiridiler. Diyabetik yaraya sahip hastaların yaş ortalaması 64.4 (84-46) idi. İkisi bayan diğerleri erkek toplam 10 hastanın 13 yarası tedavi bu sistemle tedavi edildi. Bu yaraların üçü sakrum üzerinde diğerleri ise alt ekstremitede lokalize idi. En büyük yara boyutu 150X60X5, en küçük yara boyutu ise 30x50x4 mm idi. Hastaların yarasının tamamı enfekte olup yedisi miks enfeksiyondan oluşmaktaydı. Bu yaraların son kültürlerinde hiçbir üreme olmadı. CRP ve diğer feksiyon parametreleri normal seviyeye geriledi. Tedavi sonrası yara boyutu en büyük 120X50X3 mm, en küçük ise 20X40X2 mm olarak ölçüldü. Borik Asit Serum ve idrarda ölçülecek seviyede değildi. Tüm yaralar split thicness greft yapılarak iyileşti.Özel yapım BOR-FOAM® süngerlerinin, enfekte diyabetik yaraların tedavisinde alternatif bir yöntem olma özelliğine sahiptir Bu süngerler klinik çalışma sonucunda antienfektif özellikle beraber mitogenetik ve angiogenetik bir etkiye de sahip olduğu kanaati hasıl olmuştur. Ancak hasta sayısının azlığı, çalışmanın randomize olmaması kesin sonuçlar vermemize engel olmuştur. İlk klinik çalışma olması ve ilerde yapılacak klinik çalışmalara temel teşkil etmesi bakımından önemli olduğunu düşünmekteyiz.

ABSTRACT

The wound that is secondary to diabetes is the most difficult to treat. Nowadays, although a wide variety of methods have been used in the treatment of these wounds, the desired success has not been achieved. For the first time in the treatment of these wounds, we used together with Nano-Boric Acid particle-impregnated BOR-FOAM® sponges and the negative pressure wound treatment system and reported the results. Patients with a diabetic wound were treated with a special system in the Clinic of Orthopedics and Traumatology of Adana City Hospital and Plastic and Reconstructive Surgery Clinic. Specially prepared BOR-FOAM® sponges were applied to the surfaces of the wounds by combining with a special device (VAC) after the wound bed was prepared. This system was changed every 5 days. All patients except two patients were administered four cycles. Wound culture, biopsy, boric acid serum and urine levels, CRP, whole blood were examined at first visit and in each session. Routine blood glucose monitoring was also performed because these patients had diabetes. . Wounds were evaluated clinically and histopathologically**.** The mean age of the patients with diabetic wound was 64.4 (84-46). Two women were treated with this system of treatment of 13 injuries of 10 of the total 10 patients. Three of these wounds were localized on the sacrum and others on the lower extremity. The largest wound size was 150X60X5 mm and the smallest wound size was 30x50x4

mm. All of the patients' wounds were infected and seven were mixed infections. There was no breeding in the final cultures of these wounds. CRP and other infectious parameters were normal. After the treatment, the size of the wound was 120X50X3 mm and the smallest was 20X40X2 mm. The level of boric acid in urine and serum was too low to be measured . All the wounds were healed by split thicness grafting. We have designed special made BOR-FOAM® sponges as an alternative method for the treatment of infected diabetic wounds. As a result of our clinical study, we think that sponges have antiinfective, mitogenetic and angiogenetic effects. However, the small number of patients and the fact that the study was not randomized prevented us from giving conclusive results. We think that this study is the first clinical study and it is important to be the basis for future research.

GİRİŞ

Diyabetik hastalarda, yara enfeksiyonu sıklığı %25 civarındadır. Diyabetik yara enfeksiyonları, zaman zaman selülit veya travma sonrası olarak ortaya çıkabilir(1,2). Ancak en önemli neden ilerleyici periferik polinöropatidir. Günümüzde enfeksiyonun etkeni birden fazladır ve miks enfeksiyonlar şeklindedir. Bu ajanların büyük bir çoğunluğu mevcut antibiyotiklere dirençlidirler. Bu nedenlerden dolayı diyabetik yaralar, alt ekstremite amputasyonunun en sık nedenidir ve tedavisi de oldukça güçtür(3,4).

Bugün için diyabetik ayağın tedavisinde çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunların başında radikal debritman ve sistemik ve lokal antibiyotikler gelmektedir. Ayrıca hiperbarik oksijen tedavisi, granülosit uyarıcı faktörler, kök hücre enjeksiyonları gibi çok çeşitli pansumanlar bu yaranın tedavisinde uygulanmaktadır. Bir yaranın tedavisinde kullanılacak olan pansuman çeşidinin belirlenmesi, bir klinisyen için yıldırıcı bir görev olabilir. Çünkü bugün için dünya yüzeyinde yaklaşık olarak 1500 çeşit pansuman materyali bulunmaktadır. Ayrıca büyüme faktörleri, bir biyo-mühendislik ürünü olan suni deriler ve dermal iskelet gibi ileri yara bakımı ürünleri de bu sayıya eklenmiştir. Ancak bunların etkinliği konusunda yeterli klinik veri yoktur(5).

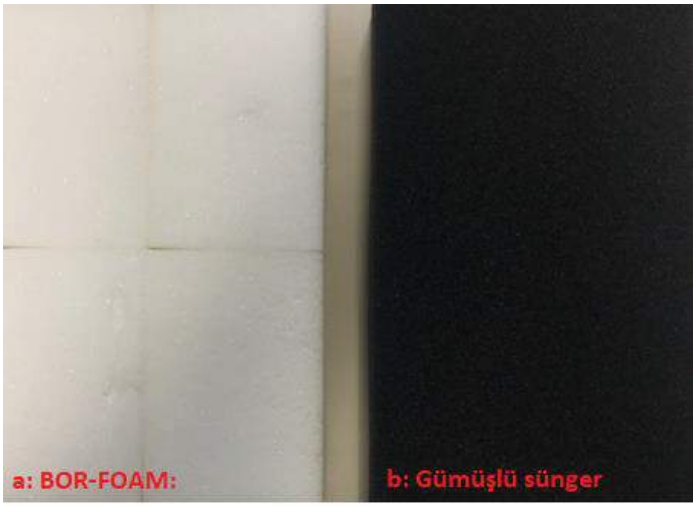
Son 15 yıldır mikro-deformasyonel yara tedavisi (MDWT), veya Negatif Basınçlı Yara Tedavisi (NPWT) olarak bilinen, vakum destekli kapama (VAC), zor yaraların tedavisinde çığır açmış gibi görünmektedir. Bu monografi, ***"mekanik enerji iletimi"*** ilkelerine dayalı teknolojiler ile gelecekte nelerin yapabileceği konusunda önemli fikirler vermektedir. Diğer taraftan son yıllarda yara patofizyolojisinde ki ilerlemelerde bu ilerlemelere katkıda bulunmuştur. Genel olarak bilinen ismi ile günümüzün en uygun yara tedavi sistemi, negatif basınçlı vakum sistemleridir (VAC) iki parçadan oluşmaktadır. Bunların birincisi negatif basınç oluşturan makine kısmı, diğeri ise yara üzerine kapatılan sünger kısmıdır Henüz ortak bir fikrin oluşmadığı bölüm, bu sistemin en önemli ikinci komponeneti olan süngerlerin yapıları ve içerdiği maddeler konusundadır. Bugün için dünya yüzünde yaygın olarak kullanılan tek sünger, gümüş nitrat emdirilmiş süngerlerdir. Gümüş nitrat ise ciddi komplikasyonlar barındırmaktadır. Bu maddenin insan sağlığında kullanımı ciddi boyutlarda sorgulanır hale gelmiştir. Tüm bu teknolojik ve farmakolojik gelişmelere rağmen kronik yaralarda istenilen sonuç elde edilememiştir. Kronik yara tedavisi araştırılmaya devam eden konuların başında gelmektedir.

Diğer taraftan uzun yıllardır çeşitli enfeksiyonların tedavisinde topikal olarak kullanılan "*Asit Borik" (AB)* bu tip yaralarda da kullanılabilir mi idi? Sorusunun cevabı bu araştırmada ve ileri düzeyde yapılacak çalışmalarda yatmaktadır. AB, yapılan çalışmalarda sistemik olarak ciddi miktarlara ulaşmadığı takdirde toksik olmayan, özellikle çeşitli sistemler için oldukça yararlı olduğu kabul edilen bir hidrofobik bir elementtir. Bu element dünyada ilk olarak kendi ülkemizde nano boyutta parçacıklar haline dönüştürülmüştür. Bu nano borik asit parçacıklarını, özel yapım poliüretan süngerlere emdirerek yeni bir ürün oluşturuldu. Bu ürüne (BOR-FOAM®) adı verildi. Bu ürün negatif basınç üreten makine ile kombine edilerek diyabete sekonder zor yaraların tedavisinde kullanıldı. BOR-FOAM® süngerlerinin antimikrobial, angiogenetik, makrofaj sitümülatif ve epitelizan etkileri, klinik, makroskopik ve histopatolojik olarak araştırıldı ve erken sonuçlar rapor edildi.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışma, Adana Şehir Hastanesi Ortopedi ve Travmatoloji kliniği ile Plastik ve Rekonstriktif Cerrahi kliniğinde gerçekleştirilmiştir. Yeni üretilen Nano-Borik Asit parçacıklarının poliüretan süngere emdirilmesi elde edilen bu ürün diyabetik yaralarda çalışıldı. Hastaların genel demografik durumlarının belirlenmesinin haricinde tüm hastalardan ilk müracaatında ki üç boyutlu yara ölçümleri yapıldı. Ayrıca genel biyokimya değerleri, asit borik seviyeleri, tam kan, tam idrar, CRP, değerleri, yara kültürleri gibi tetkikler izlem süresince gerçekleştirildi. Ayrıca hastanın alışkanlıkları ve diğer hastalıkları sorgulandı.

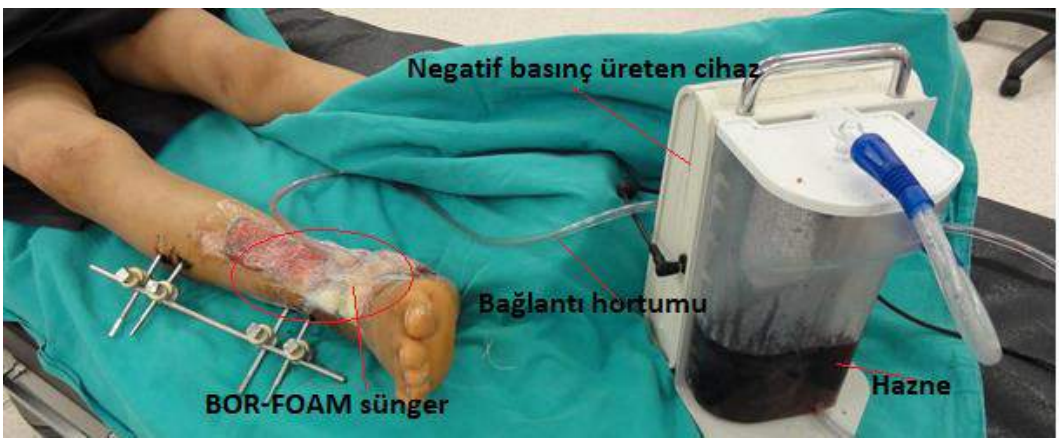
Yara yüzeyinde kullanılmak üzere yeni oluşturulan süngerler poliüretandan yapılmıştır. Por delikleri ve geniş emme yüzeyine sahip bu süngerlere 200 nanometre boyutta %4'lük Asit Borik parçacıkları bu süngere özel bir yöntemle emdirilmiştir. Bu yöntemde borik asit tüm poliüretan sünger yüzeyine eşit olarak dağıtılmıştır. Bu süngerlere BOR-FOAM® adı verilmiştir. (Resim-1)



Resim- 1 a: BOR-FOAM®: Nano Borik-asit emdirilmiş sünger. B: Gümüş nitrat emdirilmiş sünger

Teknik:

Hastaların genel durumu düzeltildikten sonra ameliyata alındı. Operasyonda tüm hastalara radikal debritman uygulandı. Derin kültürler tekrar alındı ve histopatolojik değerlendirme için biyopsiler alındı. Yaradan tüm nekrotik dokular uzaklaştırıldıktan sonra ve yara akut bir yara özelliği kazandırıldıktan sonra BOR-FOAM® süngerler yara boyutuna ve derinliğine göre hazırlanarak yara yatağına yerleştirildi. Süngerin sabit durması ve negatif basınç oluşacak bir ortam hazırlanması için, süngerin periferinden birkaç sütür atıldı. Daha sonra özel yapım negatif basınç üreten cihaz bir hortum vasıtası ile bu süngere bağlandı. Ve operasyona son verildi.(Resim-2)



Resim-2 Sistemin hasta üzerinde uygulanma tekniği ve görüntüsü

Tüm hastalara 48 saat mikroorganizmalara duyarlı antibiyotik veya abtibiyotikler parenteral yoldan verildi. Osteomyeliti olmayan olguların tamamında antibiyotikler 48. Saat sonra kesildi. Osteomyeliti olan hastalarda ise 3 hafta devam edildi.

Yaranın durumuna göre ikinci evrede gerçekleştirilen tüm girişimler en az üç en fazla dört kez olmak üzere beş günlük aralıklarla tekrarlandı.

SONUÇLAR

1- Hastaların genel detayları

Bu çalışma, Adana Şehir Hastanesi Ortopedi ve Travmatoloji kliniği ile Plastik ve Rekonstriktif Cerrahi kliniğinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya 12 hasta dahil edildi. 90 ve 94 yaşındaki iki hasta kalp ve solunum yetmezliğinden eks oldu. Diyabetik yaraya sahip 2'si bayan, sekiz erkek toplam 10 hastanın 13 yara yeri bu yöntemle tedavi edildi. Bu yaraların üçü sakrum üzerinde olup diğer tüm yaralar alt ekstremite de ve çoğunluğu ayak bölgesinde idi. Bu hastaların beşi birçok sistemde kronik hastalıklara sahipti. Yaraların tümü enfekte idi. Enfekte yaraların biri dışında tüm yaralardan mikroorganizma üretildi. Yaraların yedisinde miks enfeksiyon mevcut idi. Çoğunluğu staf aureuslarla oluşmuş idi (Tablo-1-2). Altı yarada kronik osteomyelit mevcut idi.

Tablo-1: Hastaların demografik özellikleri

	Yaş	**Komorbid Hastalıklar**	**Yara Lokalizasyonu**	**Alışkanlıklar**	**KAB***	**Yara Evresi ******
1	84	DM KKY KOAH	Sakrum	Yok	E. coli A.baumanii	Evre 4
2	61	DM HT IKH	Sol Ayak Mediali	Sigara	S.aureus	Evre 2
3	80	DM KKY	Sakrum	Yok	E.coli Morganella	Evre 4
4	80	DM KKY	Sol Uyluk Laterali	Yok	E.coli Morganella	Evre 3
5	68	DM CVO HT	Sakrum	Sigara Alkol	A baumani E.coli	Evre 4
6	63	DM	Sol Ayak 1. Parmak Laterali	Sigara		Evre 4
7	64	DM	Sağ Ayak Tabanı	Sigara	S. aureus	Evre 3
8	67	DM, HİPOTROİDİ	Sol Ayak 1.Parmak Semisirküler	Sigara	P.auroginosa	Evre 4
9	46	DM	Sağ Ayak Dorsali	Sigara	P.auroginosa	Evre 3
10	46	DM	Sağ Alt Bacak Alt 1/3 Anterior	Sigara	P.auroginosa	Evre 4
11	46	DM	Sol Diz Mediali	Sigara	P.auroginosa	Evre 3
12	61	DM HT IKH	Sol Ayak Laterali	Sigara	S.aureus	Evre 3
13	47	DM	Sol Ayak Dorsali Ve Tabanı	İlaç Bağımlısı	E. coli E.cloacae	Evre 4

			Tüm Parmaklar Ampute			

Tablo-2: Hastaların yara özellikleri ve labaratuvar bulguları

	Yara Boyutu* (Mm)	Yara Boyutu** (Mm)	Seans Sayısı	Periyod (Gün)	CRP*	CRP**	KAB**
1	90x88x25	80x70x15	4	5	56.4	18	Üreme yok
2	55x30x3	40x25x2	4	5	19.1	3	Üreme yok
3	110x120x25	100x80x15	3	5	148	72	E.coli
4	80x70x5	70x70x3	3	5	148	72	E.coli
5	130x130x20	90x120x10	4	5	58	28.4	A.baumani
6	80x20x3	50x15x1	4	5	20.4	5	Üreme yok
7	85x45x3	70x35x1	4	5	8.08	1.3	Üreme yok
8	60x25x3	50x15x1	4	5	3.7	3.3	Üreme yok
9	60x35x4	52x22x2	4	5	38	2	Üreme yok
10	30x50x4	20x40x2	4	5	38	2	Üreme yok
11	70x40x5	57x30x2	4	5	38	2	Üreme yok
12	120x 80x5	105x70x2	4	5	19.1	3	Üreme yok
13	150x60x5	120x50x3	4	5	10.7	2.11	Üreme yok

Açıklamalar

1- ***Yara boyutu* (mm)****: Tedaviye başlamadan önce en geniş yatay genişlik x en uzun dikey uzunluk x derinlik*
2- ***Yara boyutu*** *(mm): Tedavi bittikten sonra en geniş yatay genişlik x en uzun dikey uzunluk x derinlik*
3- ***CRP**** *: Tedaviye başlamadan önceki kan C-reaktif protein seviyesi*
4- ***CRP**** *: Tedavi bittikten sonraki kan C-reaktif protein seviyesi*
5- ***KAB**** *: Tedaviye başlamadan önce yara kültür antibiyogram sonucunda üreyen mikroorganizma*
6- ***KAB**** *: Tedavi bittikten sonraki yara kültür antibiyogram sonucunda üreyen mikroorganizma*

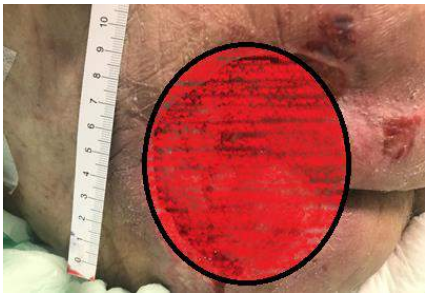
2- *Yaraların tedaviye sistemik cevabı*

Tedavi sonunda tüm enfeksiyon belirteçleri normal seviyeye geriledi. Kan şekeri dışında diğer kan bulguları normal sınırlar içerisinde idi. Asit borik serum ve idrarda negatif idi. Sadece üç yarada yara kültürü pozitifti. Kültür pozitif yaralar, kronik osteomyelite sahip hastalardı. Lokal büyüme faktörleri bu çalışmada çalışılmadı.

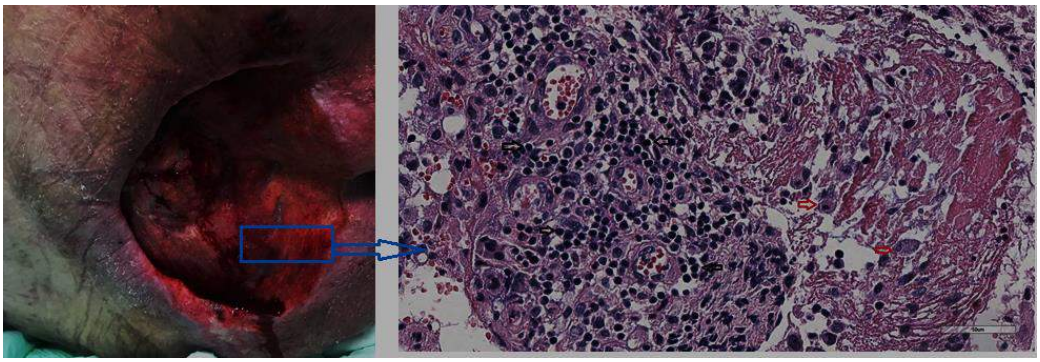
3- *Yaraların makroskopik ve mikroskobik görüntü özellikleri:*

Tüm yaraların ilk müracaatı esnasında fotoğrafları çekilerek boyutları tespit edildi(Resim-3a). Kirli ve enfekte olan yaralar operasyona alınarak debride edildi ve sistem kuruldu. Beşinci gün ilk seans sonunda hasta tekrar operasyona alınarak yara makroskopik ve mikroskobik değerlendirmeye alındı. Makroskopik olarak yarada küçük nekroz ve enfekte bölgeler devam etmekteydi ve yer yer granülasyon dokusu gelişmekteydi. Kemik doku henüz tam olarak kapatılmamıştı. Tüm yaralarda aynı makroskopik özellik söz konusu olup bazı hastalarda iyileşme oldukça yavaş ilerlemekteydi Mikroskopik olarak ise eritrositlerin hasarlı endotel ve kollejenle temasının yanında arteriol ve

kapillerde vazokonstriksiyon izlendi. Sahada yer yer makrofaj ve lenfosit hakimiyeti vardı. Kronik yara olması nedeni ile sahada nötrofillerin yerine lenfosit hakimiyeti dikkati çekmekteydi (Resim-3ab)

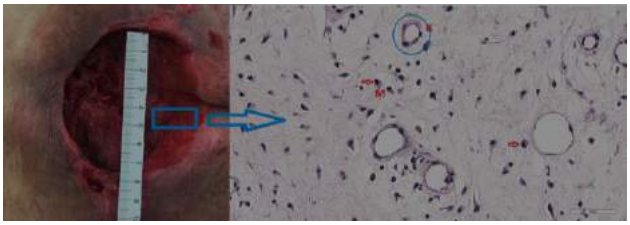


Resim-3a: Resim-1a: Hasta 84 yaşında erkek diyabetik bası ülseri



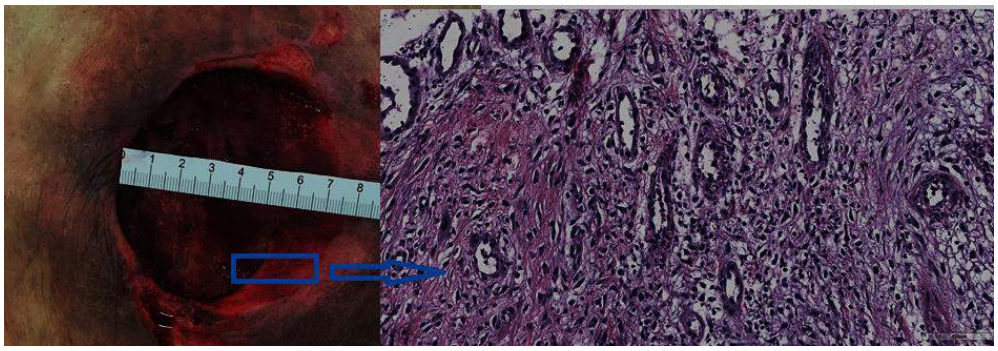
Resim-3b: İlk seans sonunda (5. Gün)Seansta alınan biyopsi örneklerinde:Eritrositlerin hasarlı endotel ve kollejenle teması, arteriol ve kapillerde vazokonstriksiyon, makrofajların ortaya çıkması, nötrofillerin yerine lenfositlerin geçmesi: Kronik yara görüntüsü. Enflamatuar bir görüntü bulunmaz. (Tüm yaralara karartma efekti uygulanmıştır)

İkinci seans olan 10. günde ise yaranın makroskopik görüntüsünde, granülasyon dokusu daha da ileri hacimde ve kemik doku tam olarak granülasyon dokusu ile örtülmüştü. Yara hacimlerinde küçülmeler dikkati çeken en önemli özelliklerdendi. Mikroskopik görüntüde ise makrofajların belirginleştiği tam olarak izlenebilmekte idi. Ayrıca fibroblast proliferasyonu ve aktivasyonu bu seansta belirgin hale gelmekte ve kolojen sentezleri dikkati çekmekteydi. Ayrıca yara iyileşmesinin en önemli ayrıntılarından biri olan angiogenesisin ilk belirtileri seyrekte olsa bu seansta dikkati çekmekte ve kapiller damarların görüntüsü izlenmekte idi. (Resim-3c) Genellikle bu seanstan sonra yani ikinci seansta dahil olmak üzere diğer seanslarda alınan kültürlerde bakteri üretilemedi.



Resim-3c: İkinci seans sonunda (10.gün) alınan biyopsi örneklerinde; Makrofajlar belirginleşir. Fibroblast aktivasyonu ile kollejen yapımının başlaması, kılcal damar oluşumu (anjiogenesis başlaması)

Üçüncü ve dördüncü seanslarda ise yara iyileşmesi daha da iyi ve hızlı olmakta ve yara boyutu yaklaşık olarak %10-20 oranında küçülmekte idi. Mikroskopik olarak ise tüm hücrelerde ve angiogenesiste fonksiyonel ve sayısal artışlar dikkati çekti. Özellikle son seansta epitel hücreleri daha yoğun olarak izlendi.(Resim-3d)



Resim-3d: üçüncü seans sonunda (15.gün): Seansta alınan biyopsi örneklerinde Fibroblastik aktivitenin belirginleşmesi ve fibrozisin artması:

Hastaların granüle nonenfekte ve küçülmüş yaraları split thicness greftler ile dördünü seansta kapatıldı. İki hastada granülasyon ve epitelizasyon çok iyi olması nedeni ile 3. Seansta yani 15. Günde yaralar aynı teknik ile kapatıldı. (Resim-4)



Resim-4: 67 yaşında erkek hasta. Birinci ayak parmağında enfekte yara ve 15. Günde kapatılmış ve tam olarak iyileşmiş yara

TARTIŞMA

Günümüzün en büyük tıbbi sorunlarından biri, kronik yaraların tedavileridir. Kronik yaraları sorun hale getiren durum ise bu olaya neden olan etyolojik faktörlerdir. Çünkü bu hastaların büyük bir çoğunluğu geriatrik hasta olup, beraberinde birçok sistemik (komorbidite) hastalığı da barındırırlar. Bir yaranın iyileşmesinde en önemli faktör oksijenasyondur. Yani bölgesel mikrovasküler yapının ve dolaşımın bozulmasıdır. Bir diğer söylem ile bir yaranın sorunsuz iyileşmesi için, angiogenezin tam ve eksiksiz olarak o bölgede cereyan etmesi gerekir.

Diyabetik yaraların tedavisinde tekli tedavi sistemleri asla yeterli bir girişim olamaz. Geniş spektrumlu mültiajan antibiyoterapiye rağmen, sadece konservatif tedavilerle bu yaranın kontrol altına alınması mümkün değildir. Antimikrobiyal tedavilerin geniş serili sistematik incelemeleri, herhangi bir antimikrobiyal ajanın tek başına yeterli olamayacağını bildirmektedir(7,8,9). Bu tedaviye mutlaka cerrahi debritman eklenmelidir. Çünkü aşırı ve uygun olmayan antibiyotik kullanımları, öncelikle hasta için, aynı zamanda bir bütün olarak sağlık sistemi ve toplum için derin etkiler oluşturabilmektedir. Cerrahinin tipini ise yaranın kendisi belirler. Cerrahinin temelini, canlı dokuya ulaşıncaya kadar debritmanı genişletmek oluşturur. *Aslında diyabetik ayaklarda tedavinin temeli uygun cerrahidir. Diğer tedavilerin tamamını yardımcı faktörler olarak değerlendirmek gerekir.*

Tüm bunların haricinde, hiperbarik oksijen tedavisi, kök hücre tedavileri, granülosit makrofaj stimüle edici faktörler (GM-CSF) gibi pahalı yardımcı tedavi sistemleri bu yaranın tedavisinde kullanılmaktadır. Ancak bu sistemlerin nonvaskülarize ve ölü bölgeye etkileri tartışmalıdır(10-16).

Son yıllarda yara iyileşme patofizyolojisinin çok iyi anlaşılması yara tedavisinde yönünü değiştirmiştir.

Bir yara bölgesinde bulunan aşırı doku basıncını düşürüp, normal doku basıncının sağlanması ve gereksiz nekrotik ürünlerin ülsere bölgeden uzaklaştırılması günümüz yara bakımının temelini oluşturmaktadır. Bu amaçlara ulaşmak için negatif-basınç yara tedavi sistemleri (NPWT) üretilmiştir. *Genel olarak, yaraları debride ettikten ve görünür nekrotik materyalden temizledikten sonra bu cihazlar kullanılmalıdır.*

Bugün için çok iyi bilinen bir gerçek vardır ki o da, mekanik uyarıların hücresel seviyede çok önemli etkiler oluşturduğudur. Lokal mikro-çevrenin uygun mekanik uyarılara pozitif yönde cevap verdiği gözlendi. Bunun anlaşılması ile mekanik uyarının yara tedavisi üzerinde ki etkisi yoğun bir şekilde araştırıldı (17,18). Bu sistemde, negatif basınç uygulayan cihazla birlikte, yüzey materyalleri (NPWT), yara yüzeyine vakum uygulayarak yaranın mikrodeformasyonuna neden olmaktadır. (MDWT)(19,20)

Mikrodeformasyon hadisesi aslında bu cihazların yara yüzeyine uyguladığı tensil kuvvetler neticesinde oluşur. Ve yara iyileşmesinde pozitif bir etkidir(18-20). Bu cihaz tek başına yara iyileşmesi üzerine pozitif etki etmektedir. Bu etkilerin oluşmasında ikinci önemli ve belkide en önemli komponenti poliüretan süngerlerdir. *Bu sistemde, yarı geçirgen ve mikro ortam sağlayan sünger ve mekanik kuvvetler ile daha etkin bir ortam oluşturulmuştur.* **Ayrıca arabirim malzemelerin özellikle süngerlerin optimal fiziko kimyasal özellikleri henüz aydınlatılamamıştır. Ancak düzgün bir şekilde tasarlanmış arabirim malzemesi, aygıt performansı için kritiktir. Bu çalışma bu soruya cevap aramayı amaçlamıştır.**

Köpüğün yani süngerlerin biyolojik materyal özellikleri, daha fazla araştırmayı gerektiren en önemli konularda biridir. Özellikle gözenek sayısı, içeriği, büyüklüğü, ve mekanik özellikleri araştırılması gereken en önemi parametrelerdir.

Günümüzde kullanılan süngerler, gümüş nitrat ile kombine edilerek kullanılmaktadır. Bu kombinasyon yukarda belirtilen özelliklere, lokal antienfektif özellik kazandırmaktadır. Aksi takdirde

cihazın mekanik etkisi, bakteriler üzerine olumlu bir etki oluşturmaz ve antimikrobik etkisi de bulunmamaktadır. Gümüş, hem Gram-pozitif, hem de Gram-negatif bakterileri öldürdüğü için geniş spektrum etkinliği nedeniyle kısmen çekici bir bakterisittir. Ayrıca çeşitli çalışmalarda sito-uyumlu olduğu gösterilmiştir. Ancak daha yüksek konsantrasyonlarda memeli hücreleri için toksik olabilir. Tartışmalı olarak, fizyolojik sıvılardaki gümüş kaynaklı antibakteriyel aktivitenin ve özellikle de nanopartiküller şeklinde olduğunda, sitotoksik etkiler ve düşük biyo-uyumluluk indeksi üzerinde uzun bir tartışma devam etmektedir. Son 5 yıl içinde yapılan çalışmaların hiç birinde sistemik bir yan etkiden bahsedilmiyor. Ancak gümüş salınımında kontrol mekanizması henüz tesis edilemedi. Yapılan tüm çalışmalarda gümüşün kan değerleri yüksek bulunmuştur. Bütün bu iyimser tabloya rağmen geç dönemlerde ne gibi etkiler oluşturacağı hakkında bir görüş yok. Son olarak *lokopeni, böbrek ve karaciğerde fonksiyon bozukluğu, nöropati ve arjirya gibi çok önemli komplikasyonlar halen gümüşün çözüm bekleyen ciddi sorunlarıdır(21-25). Bu nedenlerden dolayı gümüşün tıbbi uygulamalarında, klinisyenler arasında ciddi bir çekimserlik tablosu hüküm-fermadır.*

Diğer taraftan hücresel temelde çok önemli etkileri olan bor bileşikleri uzun süredir tıbbi amaçla kullanılmaktadır. Ve hiçbir yan etkisinden söz edilmemektedir. Asit Borik, bakteri, maya ve mantarlara karşı kayda değer antimikrobiyal etkiler göstermesinin yanı sıra hücresel proliferasyon, makrofaj migrasyonu, büyüme faktörü ve dermal hücrelerin gen ekspresyon seviyelerini önemli ölçüde arttırdığı çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir(26-31). Ancak bu çalışmaların tamamı invitro veya invivo çalışmalar şeklindedir. Diğer taraftan Asit Borik, uzun zamandır medikal bir ürün olarak kullanılmaktadır. Özellikle göz ve kulak damlaları, kadın hastalıklarında ve yüzeyel yara tedavisinde kullanılan önemli bir elementtir. Şu ana kadar bir yan etkiden söz edilmemektedir. Asit Borik hem geniş spektrumlu antimikrobik özelliği, hem de yara iyileşmesinden sorumlu olan hücrelere pozitif etki oluşturması nedeni ile bu elementi VAC sisteminin en önemli komponentlerinden biri olan poliüretan süngerle kombine ettik. 200 nanometre boyutlarında ki asit borikli süngeri tedavisi oldukça zor ve günümüzde dahi halen bir çözüm bulunamamış olan diyabetik yarada kullandık.

Yukarda belirtilen önemli özelliklerinden dolayı, Nano Asit Borik parçacıklarının poliüretan süngerlere emdirilmesi ile oluşan bu yeni ürün, dünyada ilk kez bir klinik uygulamada etik kurul raporu alınarak çalışıldı. BOR-FOAM$^{(R)}$ süngerlerinin antimikrobial, angiogenetik, makrofaj sitümülatif ve epitelizan etkileri klinik makroskopik ve histopatolojik olarak araştırıldı ve sonuçlar rapor edildi

Asit Boriğin Antimikrobik etkisi:

Asit Borik (AB) çeşitli patojen organizmalara etki eden geniş spektrumlu bir ajandır. Özellikle antibakteriyel, antikandidal ve antifungal aktivite gösterir. Antibakteriyel olarak Staf aureus, Klebsiella pneumoniae, C. Albicans, A. Niger, E. coli, P. aeruginosa, gibi bakterilere etkin bir ajan olduğu çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir(32-33). Bu çalışmalar asit boriğin geniş spektrumlu bir antibakteriyel ajan olduğunu göstermişler ve bu mikroorganizmalarla oluşan enfeksiyonların tedavisinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Buna karşın tek bir çalışma ise asit boriğin herhangi bir antimikrobik etkisinin olmadığını iddia etmektedir.(34). Bu çalışmada yazarlar, asetik asit ve askorbik asit gibi türevlerin antimikrobiyal etkisinin hat safhada olduğunu, AB'in ise antimikrobiyal özelliği olmadığını rapor ettiler. Ancak bu iddiayı destekleyen başka bir çalışma tarafımdan tespit edilememiştir.

Bu klinik çalışmada, diyabetik yaraların tümü enfekte idi. Bu hastaların yedisinde miks enfeksiyon mevcuttu (Tablo-1). Staf Aureus, P auroginoza ve E coli en sık patojenler idi. Hastalara duyarlı antibiyotik 2 gün süre ile verildi. Üçüncü seans sonunda evre-4 üç yarada patojen E coli üretildi. Her üç yarada miks patojenler tespit edilmişti. Dördüncü seansta ise tüm yaralar sterildi. Bu sistemde antibakteriyel etki her üç parametrede de mevcuttur. Verilen duyarlı antibiyotikler, negatif basınç sistemi ve asit borik her üç komponent antibakteriyel etkiye sahiptir. Bu komponentler içerisinde en kuvvetli antimikrobik etkiyi Asit Boriğin oluşturduğunu düşünmekteyiz. Çünkü evre-3 harici tüm

olgularda antibiyotik tedavisine sadece 2 gün devam edildi. İki gün süre ile verilen antibiyotiğin ciddi bir etkisinden söz etmek genel kurallara aykırı bir görüş olur. Diğer taraftan negatif basınç sistemi ise direk antibakteriyel etki oluşturmaz. Ancak negatif basınç ile yara bölgesinde bulunan bakteri yükünü azaltarak diğer antibakteriyel ajanlara yardımcı olmuş olabilir. Asit boriğin mikroorganizmalara etki mekanizması henüz tam olarak aydınlatılmış değildir. Bu kısım ayrı bir çalışma konusu olabilir ve mutlaka incelenmelidir. Çoğunluğu miks bakteriler tarafından oluşturulan bu kronik enfeksiyonların kontrol altına alınması kolay değildir. Bu başarının ne kadarından borik asit sorumludur? Bu sorunun net cevabını şimdiki çalışma ile vermek kolay değildir. Ancak antibakteriyel etkinlik açısından BOR-FOAM® süngerlerinin payının büyük olduğunu söylemek yanlış olmaz. Çünkü geniş antimikrobik özelliğe sahip bu bileşik hem direk bakterisit özelliği hem de makrofajların proliferasyonuna neden olması nedeni ile mikroorganizmalar üzerine çift etkisinden söz edilebilir. Hücresel proliferasyona ve angiogenesise katkısı neden ile hem sistemik, hem de lokal savunma hücrelerinin yoğunlunun artmasına neden olmuş olabilir. Ancak bakterisit özelliğinin ve mekanizmasının tam olarak aydınlatılabilmesi için detaylı bir çalışmanın mikrobiyologlar tarafından yapılması gerekir.

Yara iyileşmesi üzerine etkisi

Yara iyileşme fizyolojisinde, Hemostazis, İnflamasyon, Proliferasyon, Remodelizasyon (HİPR) olarak 4 faz bulunur. Bu fazların tamamlanmasında çok sayıda hücre görev alır. Bu hücrelerin biyokimyasal sinyal yollarının düzenli olarak çalışması ile yara iyileşir. Kronik yaralarda, normal bir ilerleme sağlanamaz. Bütün safhalarda hem yavaşlama, hem de engellerden dolayı evreler tamamlanamayarak yara iyileşmesi ya gecikir ya da tamamlanamaz. Kronik yaraların etyopatogenezinde, proteaz üretiminde artış, enfeksiyon, beslenme bozukluğu, vasküler hastalık ve radyasyon gibi bir dizi faktör rol oynar. Kronik yaralarda proliferatif cevap azalır. Bu yaranın iyileşmesini hızlandırmak için, çeşitli farmakolojik, hücresel, biyokimyasal ve mekanik yöntemler kullanılmaktadır. Yara iyileşmesinde aktif bir proliferatif işlemin gerçekleşmesi için, büyüme faktörleri, hücre dışı matriksler ve mekanik kuvvetler önemli rol oynarlar. Bir yara tedavisinde, temel olarak mitogenezin hızlandırılması gerekmektedir.

İnflamasyonun tedavisi:

Kronik yaralarda iyileşme direk ikinci fazdan başlar. Hatta bu tip yaralarda ikinci fazda bulunmayabilir. İnflamasyon döneminde, lökositler hakimolan hücrelerdir. Bu hücreler yara iyileşmesinden çok geciktirilmesinden sorumludur. Bu nedenle infiltre olan lokositlerin bölgeden uzaklaştırılması, inflamasyonun da azalmasına neden olacaktır. Özellikle yara eksudasyonun, yani lökosit ve eritrositten zengin bu sıvının bölgeden uzaklaştırılması, enflamasyon evresinin tedavi edilmesinde önemli bir işlemdir. Bu işlem negatif basınç oluşturan sistemle gerçekleştirilir. Bu çalışmada ilk seansta alınan biyopsilerin histopatolojik incelemelerinde akut enflamasyon oluşturan hücrelere rastlanılmadı. Bu evrede özellikle lenfosit hakimiyeti vardı. Bu çalışma kronik yaralarda yapıldığı için BOR-FOAM® süngerlerinin anti-enflamatuar etkisinden söz etmek zordur. Bu özellikte ayrı bir araştırma konusu olabilir ve araştırılması gerekir.

Hücresel faz: proliferasyon, migrasyon ve farklılaşma:

Bir yaranın iyileşmesi için yara tamirinden sorumlu olan tüm hücrelerin çoğalması, migrasyonu ve farklılaşması gerekir. Bu sistem, her bir hücrede meydana getirdiği mikrodeformasyon olayı ile, hücre fonksiyonlarında önemli değişiklere yol açmakta ve özellikle migrasyonu ve farklılaşmayı hızlandırmaktadır. Hücrenin şekli onun fonksiyonlarını yönetmede önemli bir değişkendir. Hücre iskeletinde oluşan değişikler, onun organizasyon ve fonksiyonel aktivasyonu hakkında ipuçları verir. Bu sistem tarafından oluşturulan mikrodeformasyon ve hücresel gerilme, hücrenin, proliferasyona, migrasyonuna ve farklılaşmasına neden olacaktır. Özellikle vasküler endotelyal büyüme faktörü (VEGF), Fibroblastik Büyüme Faktörü (FGF) yeni doku oluşumuna neden olurlar. Hücresel bazda meydana gelen gerilme, hücresel seviyede mikrodeformasyona neden olur. Özellikle gerilmeye maruz kalan bölgelerde, İL-8 VEGF, FGF gibi büyüme faktörlerinin önemli derece de arttığını

göstermiştir ki bu lokal büyüme faktörleri yara iyileşmesini hızlandırır.Her bir hücre proliferasyon için, mekanik bir stimulasyona yani izometrik gerilmeye ihtiyaç duyar. Büyüme faktörleri ve ESM proteinlerine, hücrelerin tutunmaları için hücresel gerilme kuvvetlerinin gerekli olduğu bilinen bir gerçektir. Yara iyileşmesinde ise bu iki faktör yani büyüme faktörleri ve hücresel tutunma çok önemli iki parametredir. Kronik yaralarda bunlar eksiktir ve yara stabil değildir(35-38).

BOR-FOAM® süngerleri antimikrobik özelliklerinin haricinde, yara iyileşmesinde gerekli olan hücre proliferasyonu, farklılaşması ve göçünde de bu negatif basınç oluşturucu sistemle sinerjik etki oluşturduğunu düşünmekteyiz. Her bir peryotta alınan biyopsilerin histopatolojik incelemelerinde mitogenesis ve angiogenesis tespit edilmiştir. İkinci evreden itibaren sahada ilk belirmeye başlayan hücre makrofajlardır. Aynı zamanda yer yer fibroblast proliferasyonu dikkati çeker ve beraberinde bu hücrelerin aktivasyonunu ve fonksiyonlarının bir göstergesi olan kollojen yapımı gözlendi. Ayrıca bu evreden itibaren seyrekte olsa kılcal damarların oluşumu belirlendi (anjiogenesis). Daha sonraki evrelerde ise fibroblast sayısında fonksiyonunda artış dikkati çeken en bariz görüntülerdi. Yaraların tamamında tüm evreler kısalmış ve hücre proliferasyonu migrasyonu ve farklılaşması gerçekleşmişti.

Kronik bir yaranın iyileşmesinde en önemli adımlardan biri, anjiogenesisin yara yatağında oluşmaya başlamasıdır. Yeniden kapiller damarların oluşması ve kronik ve avaskülerize bölgeye oksijen getirmesi çok önemli bir olay olup, yaranın iyileşmesinden primer sorumludur. Bazı yazarlar AB'in angiogenesis üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ve hatta engellediğini iddia etmektedirler. Anjiyogenezin arttırılması, hem akut hem de kronik yaralarda yara iyileşme oranını arttırmanın genel bir yoludur. Bu çalışmanın amacının tersine, bor türevleri tüp benzeri yapı oluşumunu ve endotel hücrelerinin doza bağlı bir şekilde filizlenmesini önler(39). Bu çalışma ile asit boriğin angiogensis üzerine etkisi hakkında net ifadeler kullanmak oldukça zordur. Çünkü BOR-FOAM® süngerleri ile beraber kullanılan negatif etkili sistemin angiogenetik bir özelliğe sahip olduğu bilinen bir gerçektir. Bu çalışmada diyabete sekonder oluşmuş kronik yarada dahi, bütün evrelerde kısalmalar tespit edilmiş ve biyopsilerin histopatolojik incelemelerinde 10. günden itibaren angiogenesis belirtileri gözlemlenmiştir. Ancak sözü edilen bu pozitif etkilerin ne kadarından Borik Asit sorumludur. Bu çalışma ile bu sorunun cevabının net olarak verilmesi oldukça zordur. Sonuç olarak yaranın hem klinik özellikleri hem tecrübelerimizi hem de histopatolojik inceleme sonuçlarını göz önünde bulundurduğumuzda BOR-FOAM® süngerleri yaranın her evresinde mitotogenez ve angiogenez üzerinde pozitif bir etkisinin olduğunu düşünmekteyiz. Kesin sonuç almak için her bir konunun ayrı olarak çalışılması gerekir.

Sonuç olarak hasta sayımızın az olması ve çalışmanın randomize olmaması kesin ve net sonuçlar vermemize engel olmaktadır. Ancak bu çalışma daha sonra yapılacak çalışmalara temel olması bakımından önemlidir. Ayrıca bu çalışmada sadece en zor yaralardan biri diyabete sekonder enfekte yaralar dahil edildi. Bu çalışmaya ek olarak halen randomize çalışmalarımız devam etmektedir. Özellikle akut yaralarda ve diğer kronik yaralarda alınan sonuçlar klinik, labaratuvar ve histopatolojik olarak takip edilmekte kısa süre içinde bu hastaların sonuçları da rapor edilecektir.

KAYNAKLAR

1- Uc¸kay I, Hoffmeyer P, Lew D, Pittet D. Prevention of surgical site infections in orthopedic surgery and bone trauma: state-of-the-art update. J Hosp Infect 2012;84:5–12.
2- Pataky Z, Assal JP, Conne P, Vuagnat H, Golay A. Plantar pressure distribution in type 2 diabetic patients without peripheral neuropathy and peripheral vascu-lar disease. Diabet Med 2005;22:762–7.
3- Zingg M, Nicode`me JD, Uc¸kay I, Ray A, Suva` D. Lower limb amputation: indication, preoperative workup and complications. Rev Med Suisse 2014;17:2409–13
4- Singh N, Armstrong DG, Lipsky BA. Preventing foot ulcers in patients with diabetes. JAMA 2005;293:217–28.
5- C. Huang et al. Effect of negative pressure wound therapy on wound healing Current Problems in Surgery 2014; 51:301–331
6- Nelson EA, O'Meara S, Golder S, Dalton J, Craig D, Iglesias C. Systematic review of antimicrobial treatments for diabetic foot ulcers. Diabet Med 2006;23: 348–59. 48.
7- Peters EJB, Arago´ n-Sa´nchez J, Bakker K, Boyko EJ, Diggle M, Embil JM, et al. A systematic review of interventions in the management of infection in the diabetic foot. Diabetes Metab Res Rev 2015. http://dx.doi.org/10.1002/ dmrr.2706 [Epub ahead of print].
8- Selva Olid A, Barajas-Nava LA, Gianneo OD, Sola` I, Bonfill Cosp X, Lipsky BA. Systemic antibiotics for treating diabetic foot infections. Cochrane Database Syst Rev 2015;9:CD009061.
9- Abbas M, Uc¸kay I, Lipsky BA. In diabetic foot infections antibiotics are to treat infection, not to heal wounds. Expert Opin Pharmacother 2015;16: 821–32.
10- Kranke P, Bennett MH, Martyn-St James M, et al. Hyperbaric oxygen therapy for chronic wounds. Cochrane Database Syst Rev 2015;6:CD004123.
11- Londahl M, Katzman P, Nilsson A, Hammarlund C. Hyperbaric oxygen therapy facilitates healing of chronic foot ulcers in patients with diabetes. Diabetes Care 2010;33:998–1003.
12- Stoekenbroek RM, Santema TB, Legemate DA, Ubbink DT, van den Brink A, Koelemay MJ. Hyperbaric oxygen for the treatment of diabetic foot ulcers: a systematic review. Eur J Vasc Endovasc Surg 2014;47:647–55.
13- Mulder G, Tallis AJ, Marshall VT, Mozingo D, Phillips L, Pierce GF, et al. Treatment of nonhealing diabetic foot ulcers with a platelet-derived growth factor gene-activated matrix (GAM501): results of a phase 1/2 trial. Wound Repair Regen 2009;17:772–9.
14- Ma C, Hernandez MA, Kirkpatrick VE, Liang LJ, Nouvong AL, Gordon II. Topical platelet-derived growth factor vs. placebo therapy of diabetic foot ulcers offloaded with windowed casts: a randomized, controlled trial. Wounds 2015;27:83–91.
15- Buchberger B, Follmann M, Freyer D, Huppertz H, Ehm A, Wasem J. The evidence for the use of growth factors and active skin substitutes for the treatment of non-infected diabetic foot ulcers (DFU): a health technology assessment (HTA). Exp Clin Endocrinol Diabetes 2011;119:472–9.
16- Martinez-Zapata MJ, Martı´-Carvajal AJ, Sola` I, Expo´ sito JA, Bolı´bar I, Rodrı´guez L, et al. Autologous platelet-rich plasma for treating chronic wounds. Cochrane Database Syst Rev 2012;10:CD006899.
17- Orgill DP, Manders EK, Sumpio BE, et al. The mechanisms of action of vacuum assisted closure: more to learn. Surgery. 2009; 146(1): 40–51.
18- Scherer SS, Pietramaggiori G, Mathews JC, Prsa MJ, Huang S, Orgill DP. The mechanism of action of the vacuum- assisted closure device. Plast ReconstrSurg. 2008;122(3):786–797.
19- Ingber DE.The mechanochemical basis of cell and tissue regulation. Mech ChemBiosyst. 2004;1(1):53–68.
20- Scherer S, Pietramaggiori G, Mathews J, Prsa MJ, Huang S, Orgill DP. The mechanism of action of the vacuum assisted closure device. Plast Reconstr Surg 2008;122:786-97.
21- Sudmann E, Vik H, Rait M, et al. Systemic and local silver accumulation after total hip replacement using silver-impregnated bone cement. Med Prog Technol 1994;20:179–184. 19.

22- Trop M. Silver-coated dressing acticoat caused raised liver enzymes and argyria-like symptoms in burn patient. J Trauma 2006;61:1024. 20. Chung IS, Lee MY, Shin DH, Jung
23- HR. Three systemic argyria cases after ingestion of colloidal silver solution. Int J Dermatol 2009;49:1175–1177.
24- Tomi NS, Kränke B, Aberer W. A silver man. Lancet 2004;363:532. 22. Wan AT, Conyers RA, Coombs CJ, Masterton JP. Determination of silver in blood, urine, and tissues of volunteers and burn patients. Clin Chem 1991;37:1683– 1687. 23. Drake PL,
25- Hazelwood KJ. Exposure-related health effects of silver and silver compounds: a review. Ann Occup Hyg 2005;49:575–585.
26- Samman S, Foster M, Hunter D (2011) The role of boron in human nutrition and metabolism. CRC Press, New York
27- Borrelly J, Blech M, Grosdidier G, Martin-Thomas C, Hartemann P (1990) Contribution of a 3 % solution of boric acid in the treatment of deep wounds with loss of substance. Ann Chir Plast Esthet 36:65–69
28- Nzietchueng RM, Dousset B, Franck P, Benderdour M, Nabet P, Hess K (2002) Mechanisms implicated in the effects of boron on wound healing. J Trace Elem Med Biol 16:239–244
29- Chebassier N, Ouijja EH, Viegas I, Dreno B (2004) Stimulatory effect of boron and manganese salts on keratinocyte migration. Acta Derm Venereol 84:191–194
30- Dogan A, Demirci S, C¸ ag˘layan AB, Kılıc¸ E, Gu¨nal MY, Uslu U¨ , Cumbul A, S¸ ahin F (2014) Sodium pentaborate pentahydrate and pluronic containing hydrogel increases cutaneous wound healing in vitro and in vivo. Biol Trace Elem Res 162:72–79
31- Demirci S, Dog˘an A, Karakus¸ E, Halıcı Z, Topc¸u A, Demirci E, Sahin F (2015) Boron and poloxamer (F68 and F127) containing hydrogel formulation for burn wound healing. Biol Trace Elem Res 168:169–180
32- O¨ zcan KM, Sitesi Y, Blok A (2005) The efficacy of boric acid in otomycosis: an in vitro study. Mediter J Otol 2:1–4
33- Yilmaz MT (2012) Minimum inhibitory and minimum bactericidal concentrations of boron compounds against several bacterial strains. Turk J Med Sci 42:1423–1429
34- Kumara DU1, Fernando SS, Kottahachchi J, Evaluation of bactericidal effect of three antiseptics on bacteria isolated from wounds. J Wound Care. 2015 Jan;24(1):5-10.,
35- Jacobs S, Simhaee DA, Marsano A, Fomovsky GM, Niedt G, Wu JK. Efficacy and mechanisms of vacuum-assisted closure (VAC) therapy in promoting wound healing: a rodent model. J Plast Reconstr Aesthet Surg 2008 Jul 8 [Epub ahead of print].
36- Eginton MT, Brown KR, Seabrook GR, Towne JB, Cambria RA. A prospective randomized evaluation of negative-pressure wound dressings for diabetic foot wounds. Ann Vasc Surg 2003;17:645-9.
37- Yusuf E, Jordan X, Clauss M, Borens O, Mader M, Trampuz A. High bacterial loadin negative pressure wound therapy (NPWT) foam susedin the treatment of chronic wounds. Wound Repair Regen. 2013;21(5):677–681. 57.
38- Joseph E, Hamori CA, Bergman S, Roaf E, Swann NF, Anastasi GW. Aprospective, randomized trial of vacuum- assisted closure versus standard therapy of chronic nonhealing wounds. Wounds. 2000;12:60–67.
39- Selami Demirci Aysegul Doğan Safa Aydın. Boron promotes streptozotocin-induced diabetic wound healing: roles in cell proliferation and migration, growth factor expression, and inflammation Mol Cell Biochem (2016) 417:119–133

Spectroscopic Study and Investigation of Antifungal Activity of Antiseptic Magistral Drug against Candida Albicans

Tuba Özdemir Öge[2*], Ali Ünsal Keskiner[2], Firdevs Banu Özdemir[3]

[1*]Bartın University, 74100 Bartın, Turkey (e-mail: tozdemir@bartin.edu.tr)

[2]Pharmacist, Kozcagiz, 74100 Bartın, Turkey (e-mail: keskinerecz74@hotmail.com)

[3]Beykent University, 34520 Istanbul, Turkey, (e-mail: firdevsbanuozdemir@beykent.edu.tr)

ABSTRACT

In the present study, a magistral preparation including boric acid solution (% 3) – hydrogen peroxide (Eau oxygenée) and rivanol (% 1), externally used as antiseptic, were examined against Candida albicans (ATCC 10231) strain. UV-vis spectra of magistral preparation and rivanol were also given. Magistral preparation was found to exhibit antimicrobial activity after agar diffusion test performed on Candida albicans (ATCC 10231) strain.

INTRODUCTION

Boric acid preparations are used for both their antiseptic and acidic qualities in external and middle ear infections. Öztürkcan et al., studied the ototoxic effects of boric acid solutions. They explained that a 4 % boric acid solution prepared with distilled water can be a more reliable preparation than a 4 % boric acid solution prepared with alcohol [1]. Boric acid and sodium borates have antiseptic properties. Boric acid solutions have been used as otological preparations for a long period. Özdemir Öge and Keskiner studied the salicylic acid-boric acid-ethanol solution as a magistral preparation. They reported that boric acid solution has antimicrobial potential against C. albicans [2]. Demirtaş explained the significance of boron for human nutrition and health [3]. Kuştimur et al., investigated the time-dependent effects of various antiseptic agents on Candida albicans, Candida tropicalls and Candida kefyr. As a result, C. albicans is found to be the most sensitive strain to the tested antiseptic agents, whereas C. kefyr is the most resistant one [4]. The minimum inhibition concentrations (MICs) of the used medicinal plant extracts and the active ingredients against the tested microorganisms indicated different antimicrobial activities (MIC: 1-128 µg/ml). Among the active ingredient samples, the highest antimicrobial activity was detected as MIC: 1 µg/ml, by crystal violet, rivanol and brilliant green [5]. Karabıçak et al. evaluated the commercial systems widely used in recognition of yiest

[2] Corresponding author: tozdemir@bartin.edu.tr

species in a microbiology laboratory. As a consequence, the consistencies of Vitek and API tests in terms of making accurate diagnosis were found to be similar (86.3%); whereas their diagnosis ratios were found to be higher among common species (min. 95%), and lower for rare species [6].

Fungal infections caused by fungi have been increasingly encountered in recent years. The present study aims to experimentally examine the spectroscopic properties of a magistral preparation with antiseptic and antifungal properties prepared using boric acid solution (% 3) – hydrogen peroxide (Eau oxygenée) and rivanol (% 1). (ATCC) standard strains of C. albicans ATCC 10231 were used in the experiment. The antimicrobial activity of boric acid solution was experimentally verified on a culture of C. albicans –ATCC 10231 strain.

METHODS

Rivanol (Ethacridine Lactate, Acrinol) and hydrogen peroxide (Eau oxygenée) were purchased from Galenik Ecza, Izmir. Boric acid was purchased from Suvar Kimya in powder form.

Ethacridine Lactate is an aromatic organic compound based on acridine. Ethacridine Lactate, 6.9 diamino-2-ethoxy acridine is a yellow crystalline powder which is soluble in water, ethanol and methanol. Its chemical formula is $C_{18}H_{21}N_3O_4$. Ethacridine Lactate, (Rivanol Powder, Acrinol) is an antibacterial drug. It is effective in wound treatment, skin infections and disinfection of skin.

Boric acid was purchased from Suvar Kimya in powder form. The chemical formula of boric acid is H_3BO_3. The CAS number and EC number is 10043-35-3 and 233-139-2, respectively. The molecular weight is 61.83 g/ mol and the melting point is at 185 ^{0}C. Its relative density is 1.44 g/cm^3 at 20 ^{0}C and water solubility is 50 g/l at 21 ^{0}C. Boric acid has 3.8-4.8 pH in 33 g/l at 20 ^{0}C and its vapor pressure is 2.7 hPa at 20 ^{0}C. The partition coefficient (n-octanol/water) is 0.757 at 25 ^{0}C (logPOW) [7].

This prescription amounts to 45 mL. In the prescription, hydrogen peroxide, registered in TF 1974 as a dilute solution of dissolved oxygen, is used. For this purpose, firstly 15 mL hydrogen peroxide with 3% a/h is prepared from the dilute solution of dissolved oxygen. Afterwards 15 mL 3% boric acid solution is prepared using the method explained in Reference [8]. Then 0.15 g rivanol is taken into a graduated cylinder and mixed with 15 mL distilled water. These three solutions are then mixed and bottled [8].

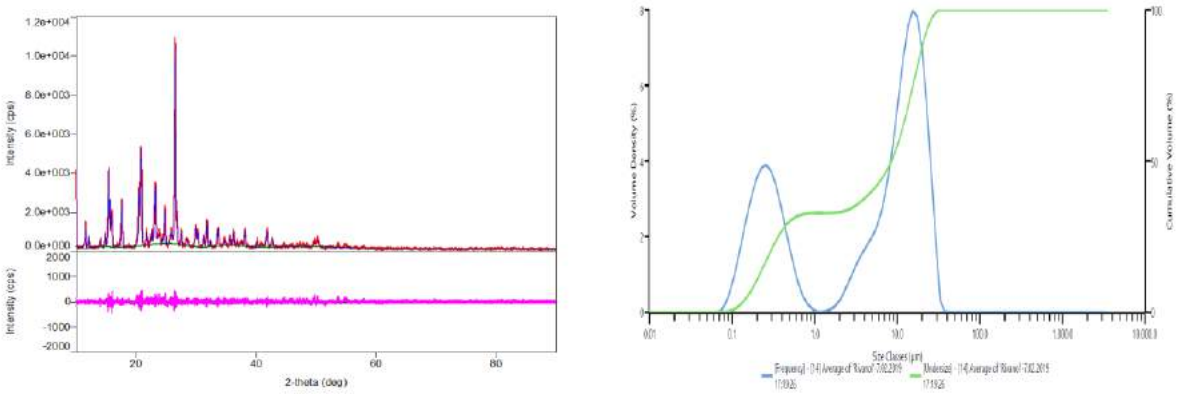


Figure 1. X-ray diffraction pattern (left) and the particle size distribution (right) of rivanol

X-ray diffraction pattern and particle size analysis of rivanol are given in Figure 1. The particle size spectrum of rivanol were recorded using particle size analysis device with Malvern, Mastersizer 3000. The particle size analysis results of rivanol were obtained as 0.194 µm in Dv (10), 8.49 µm in Dv(50) and 21.0 µm in Dv (90). The particle size analysis results of boric acid were obtained as 17.0 µm in Dv (10), 59.8 µm in Dv(50) and 134 µm in Dv (90) [2].

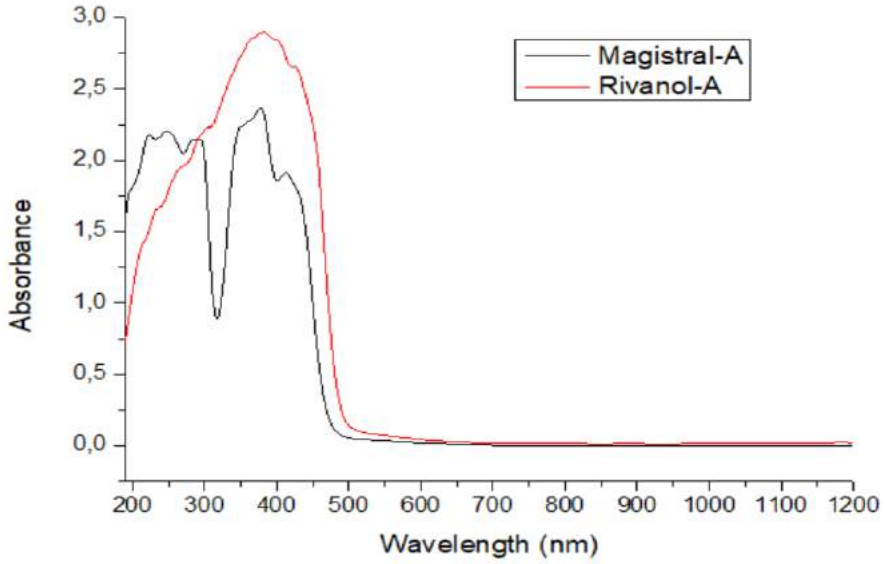


Figure 2. Experimental UV analysis of rivanol and magistral preparation

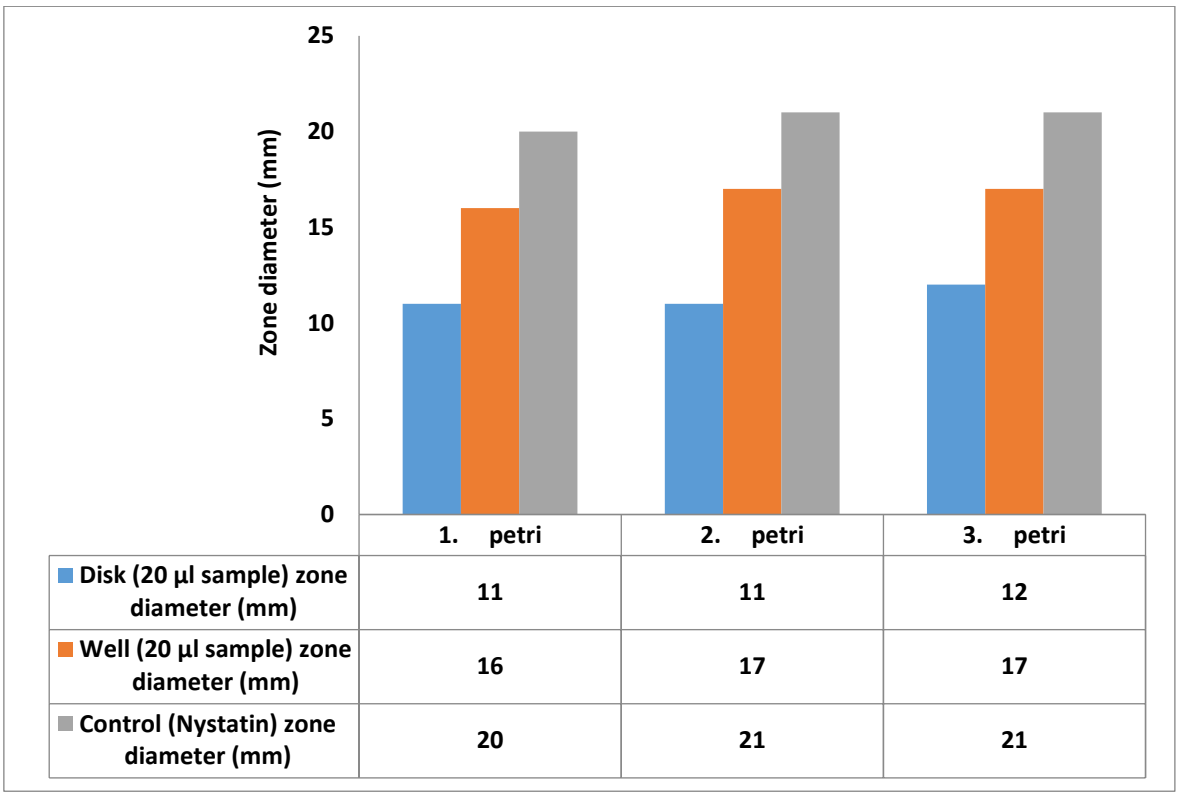
The obtained UV-Vis spectrums of rivanol and magistral preparation dissolved in water was recorded in the region of 190 nm–1200 nm. The measured UV-vis electronic absorption spectra are given in Figure 2. A Shimadzu Plus UV-VIS-NIR spectrophotometer (UV 3600) was used for the measurement of spectra of magistral preparations. Water was used as solvent. In the UV-VIS-NIR device with 3 detectors, PMT (photomultiplier tube) is used in ultraviolet and visible region and InGaAs and cooled PbS are used in the near infrared region. High sensitivity can be obtained in the entire wavelength measurement range with InGaAs detector used in the cross-over zone, and 0.00003 Abs noise level is obtained at 1500 nm [9].

Magistral preparation exhibited a strong UV absorption band at around 240 nm. Three other peaks were observed at 229 nm, 251 nm, and 287 nm. A rapid decline was observed after 290 nm. UV absorption dropped down to 0.89 at 316 nm. The absorbance value reached 2.302 between 316 and 384 nm showing the second highest peak. The absorbance value decreased to 1.891 between 384 nm and 418 nm and the UV absorption value remained constant after here. After 419 nm, UV absorbance showed a rapid decline until 505 nm. The highest absorbance value was 0.07 between 505 and 570 nm. UV absorption of rivanol occurred in a wide wavelength range between 190 nm and 510 nm. The peak point of this wide wavelength range is 2.962 at 391 nm. UV absorbance rapidly increased between 190 nm and 391 nm, and showed a rapid decline between 391 nm and 510 nm. UV absorbance was significantly low between 510 nm and 1140 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

Antimicrobial activity test

In the antifungal activity study, nystatin was used as the control. Nystatin is obtained from Streptomyces noursei, and it is effective on fungi and yeasts [10]. Agar disc diffusion and agar well diffusion methods were used to determine the antimicrobial activity of the sample. The cell suspension prepared from 24h incubated fresh Candida albicans strain (C.albicans-ATCC 10231) in accordance with 0.5 Mcfarland turbidity standard was used during the antimicrobial activity test. 4-5 colonies received from the 24 h incubated fresh S.albicans strain were homogenized in sterile physiological serum and the spectrophotometric measurements were performed at OD625. A sterile swab was used for inocculation of the microorganism suspension (with 0.089 absorbance at OD625) onto the Mueller Hinton Agar, to which 2% glucose and methylene blue was added. The disks impregnated with 20 µl of the sample were placed on the agar. 20 µl of the sample was placed in parallel wells on the agar. The experiment was performed in triplicate. The petridishes were incubated for a period of 18-24 hours at 35 0C (± 2 0C) and the resulting zone diameters were measured. As shown in Figure 3, in all three petris, the preparation exhibited antimicrobial activity against the prepared culture of C. albicans (ATTC 10231) strain. The zone diameter image of the sample obtained using C. albicans (ATCC 10231) strain is shown in Figure 4.



	1. petri	2. petri	3. petri
Disk (20 µl sample) zone diameter (mm)	11	11	12
Well (20 µl sample) zone diameter (mm)	16	17	17
Control (Nystatin) zone diameter (mm)	20	21	21

Figure 3. Antifungal activity (agar diffusion) zone diameter results of the sample (Magistral drug) obtained using C. albicans (ATCC 10231) strains



Figure 4. The zone diameter image of sample obtained using C. albicans (ATCC 10231) strain

CONCLUSIONS

The antimicrobial activity test and spectroscopic properties of magistral preparations were examined. Also, the antimicrobial activity of boric acid solution (% 3)– hydrogen peroxide (Eau oxygenée) and rivanol (% 1) solution were studied with C. albicans –ATCC 10231 strain. Antimicrobial activity zone diameter results of the magistral preparation on Candida albicans (ATCC 10231) strain were found to be lower than the control zone diameter (Nystatin) in all three measurements, which is indicative of the antimicrobial activity of the tested solution.

REFERENCES

[1] S. Öztürkcan., R. Dündar., H. Katılmış., A. E. İlknur., S. Aktaş., S. Hacıömeroğlu., The ototoxic effect of boric acid solutions applied into the middle ear of guinea pigs., Eur Arch Otorhinolaryngol (2009) 266:663-667.

[2] T. Ozdemir Oge., A. Ü. Keskiner., Experimental and DFT calculation studies on boric acid and salicylic acid boric acid-ethanol solution. BORON 3 (2), 118 - 125, 2018.

[3] A. Demirtaş., Bor'un İnsan Beslenmesi ve Sağlığı Açısından Önemi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 41 (1), 75-80, 2010.

[4] S. Kuştimur., M. Yalınay Çırak., A. Kalkancı., Çeşitli Candida Türleri Üzerine Antiseptiklerin Etkinliğinin Zamana Bağlı Olarak İncelenmesi., Mikrobiyol Bült 1999, 33: 339-346.

[5] H. Muftah., Tıbbi Bitki Ekstreleri ile Antimikrobiyal Majistrallerin Karşılaştırılmalı Değerlendirilmesi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2016.

[6] N. Karabıçak., H. U. Altun., O. Karatuna.,G. Hazırolan., N. Aksu., A. Adiloğlu., I. Akyar., Mikrobiyoloji Laboratuvarlarında Maya Türlerinin Tanımlanmasında Sık Kullanılan Ticari Sistemlerin Değerlendirilmesi: Çok Merkezli Bir Çalışma. Mikrobiyol Bul 2015; 49 (2): 210-220.

[7] Güvenlik Bilgi formu, 1907/2006 No' lu yönetmeliğe (AB) göre, Versiyon 8, 2011.

[8] Magistral Pharmacy Guide, Turkish Pharmacists Association Publications, Fersa Ofset, 3.edition, 2015.

[9] https://bumlab.bartin.edu.tr/cihazlar/uvvisnir-spektrofotometresi.html.

[10] K. C. Güven., Tıbbi Formüller, İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyesi, HÜSNÜTABİAT Matbaası, 1973.

Görüntüleme için Yeni Bir Aza-BODİPY Tasarımı

Caner SOYLUKAN[1], Fatih ALGI[2,*]

[1] Nanoteknoloji A.B.D. & ASÜBTAM Memduh Bilmez BioNanoTech Lab. Aksaray Üniversitesi, TR-68100 Aksaray, Türkiye.

[2] Biyoteknoloji ve Moloküler Biyoloji A.B.D & ASÜBTAM Memduh Bilmez BioNanoTech Lab. Aksaray Üniversitesi, TR-68100 Aksaray, Türkiye.

e-mail: falgi@aksaray.edu.tr

ÖZET

Bor elementi yer kabuğunda 10 ppm'den daha azdır. Bor elemanının kabuktaki genel dağılımı çok küçük olmakla birlikte, belirli ortamlarda bor konsantrasyonlarındaki artış ekonomik bir değer oluşturmaktadır. Türkiye, dünyadaki bor rezervlerinin %72'sine sahiptir. Borun artan önemi ile birlikte bu büyük rezerv çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunlardan biri hiç kuşkusuz sağlık alanında ümit vaat eden çalışmalardır.

Bor içeren dipirin boyaları önemli bir boya grubunu oluşturur. Bunlar arasında Aza-BODIPY bileşikleri güçlü UV soğurma özelliğine sahip ve yüksek kuantum verimine ve etkin floresans yapan moloküllerdir. Bulundukları ortamın pH ve polaritesini etkilemeyen fizyolojik koşullara karşı oldukça kararlı yapılardır. Bunun yanı sıra yapıda yapılan değişiklikler ile floresans özellikleri kolay değiştirilebilmektedir. Son zamanlarda aza-BODIPY bileşikleri kimyasal algılayıcılar alanında aktif florofor olarak değerlendirilmektedir. Bunun dışında yüksek kuantum verimleri, yüksek uyarılma katsayıları ve foto kararlılıklarından da yararlanılarak ışık toplama sistemleri, enerji transfer kasetleri, boyar malzemeler ile duyarlaştırılmış güneş pilleri ve lazer boyalı gibi alanlarda kullanılabilecek moleküllere aday gösterilebilmektedir. Aza-BODIPY'lerin en önemli özelliği yakın kızıl ötesi (NIR) bölgesinde (700-1100 nm) soğurma yapabilmeleridir. Bu aralıkta soğurma yapabilen boyaların en önemli kullanım alanı canlı hücre görüntüleme sistemleridir.

Bu çalışmanın amacı, aza-BODİPY tabanlı yeni bir moleküler görüntüleme ajanı tasarlamak ve sentezlemektir.

GİRİŞ

Dipirometen bileşiklerin BF2 komplekslerine kısaca "BODİPY", azadipirometen bileşiklerin BF2 komplekslerine ise kısaca "Aza-BODİPY" denilmektedir. Aza- BODİPY ve BODİPY boyar malzemeleri son zamanlarda birçok alanda kullanılmakta ve bu nedenle yoğun olarak çalışılmaktadır. Aza-BODİPY boyar malzemeleri kimyasal algılayıcı alanında aktif florofor olarak değerlendirilmektedir. Akıllı devre anahtarları, ışık toplama sistemleri, enerji transfer kasetleri, boyar madde ile duyarlaştırılmış güneş pilleri, lazer boyaları ve OLED uygulamalarında malzemelerin yüksek kuantum verimleri, yüksek uyarılma katsayısı ve bunların foto karalılığı gibi özelliklerinden yararlanılır. Ayrıca foto dinamik terapi için ajan olarak da kullanılabilmektedir.

YÖNTEM

Tüm kimyasallar Sigma Aldrich Chemicals veya Merck Company'den satın alındı ve aksi belirtilmediği sürece alındığı şekilde kullanıldı. FTIR spektrumları Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR Spektrometresinde iD5-ATR aparatı ile kaydedildi. ^{1}H (300 MHz) ve ^{13}C (75 MHz) NMR spektrumları, bir Bruker Ultrashield 300 NMR Spektrometresine kaydedildi. Matriks yardımlı lazer

desorbsiyon / iyonlaşma (MALDI-TOF) kütle spektrumları, Bruker microflex LT MALDI-TOF MS sistemine kaydedildi. UV-Vis ve floresans ölçümleri sırasıyla Varian Cary 50 ve Varian Cary Eclipse spektrofotometrelerinde kaydedildi. Erime noktaları bir Schorrp MPM-H2 model cihazında belirlendi. Merck silika jel (60-200 mesh) üzerinde kolon kromatografisi yapıldı. TLC, Merck 0.2 mm silika jel 60 F254 analitik alüminyum plakalar üzerinde gerçekleştirildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

3-diaril-2-propenon, aromatik aldehitlerin bazik ortamda asetaldehit gibi bileşiklerden oluşan karbon nükleofilleriyle verdiği kondensasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Oluşan yapı klasik Michael katılma reaksiyonu ile nitrolandı. Nitrolanmış ürün amonyum asetat ile reaksiyonu sonucunda azadipirometen sentezlenir. Aza-dipirometen bileşikleri bazik ortamda bor triflorür eterat ($BF_3.OEt_2$) ile reaksiyonu sonucu aza-BODİPY bileşikleri sentezlendi. Tüm sentez basamaklarında ^{1}H , ^{13}C NMR , FTIR, UV Vis soğurma, floresans, kütle vb spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edildi.

SONUÇLAR

Sonuç olarak, aza-BODİPY tabanlı yeni bir moleküler görüntüleme ajanı tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bu yeni yapının üstün optik özellikleri ile potansiyel bir canlı hücre görüntüleme ajanı olarak işlev görüp göremeyeceği araştırılmıştır.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Helvacı, C., Türkiye borat yatakları Jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5.1: 4-41, 2016.

Gültekin, M.,Güledal B., Türkiye kanser istatistikleri. Sağlık Bakanlığı, Türkiye Halk Sağlığı Kurumu 43,2014.

Dolmans, D., Dai F., Rakesh K. J., Photodynamic therapy for cancer, Nature reviews cancer 3.5: 380, 2003.

Loudet, A.,Burgess, K. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties. Chemical reviews, 107(11), 4891-4932,2007

Design and synthesis of a chemiluminogenic BODIPY

Aysun Değirmenci[1], Ömer Sonkaya[1], Melek Pamuk Algı[2], Fatih Algı[1]

[1] Department of Biotechnology and Molecular Biology & ASUBTAM BioNanoTech Lab., Aksaray University, TR-68100 Aksaray, Turkey.

[2] Health Services Vocational School, Aksaray University, TR-68100 Aksaray, Turkey.

e-mail: falgi@aksaray.edu.tr

ABSTRACT

4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene and its derivatives (BODIPYs) are an important class of fluorescent dyes due to their unique photophysical characteristics such as high molar absorption coefficients, high fluorescence quantum yields, good chemical, thermal and photo stability, and narrow emission band widths. An additional advantage of this class of compounds is that their visible excitation and emission can be tuned by structural modification of the pyrrole core through its rich chemistry. Consequently, these features have made BODIPYs to be excellent candidates for biological labeling, artificial light harvesters, fluorescent switches, chemosensors, self-assembling systems and electron-transfer agents during the last decade[1].

Herein, design, synthesis and energy transfer efficiency of a novel chemiluminogenic agent was investigated[2]. The structure of the agent is based on i- a dihydroxypyridazine unit that can induce chemiluminescence in the presence of reactive oxygen species (ROS), ii- a BODIPY unit that can fluoresce efficiently in the visible region of the electromagnetic spectrum. It is to be hoped that the agent has potential as a tool for the detection of ROS, which play important roles in neurodegenerative disorders.

KEYWORDS

Chemiluminescence, 2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione, BODIPY.

INTRODUCTION

Considerable effort has been devoted to the design and syn thesis of novel stimuli responsive organic materials since they can lead to a variety of advanced technological applications in the field of sensors, molecular electronics and photonics, memories, electrochromic materials, light emitting diodes, photovoltaics and transistors. Among the stimuli responsive organic materials, chemiluminogens represent an important class, which is known to emit light mostly through oxido-reduction processes. They have been the subject of intensive research since chemiluminogens can be used in analytical and biotechnological applications, pharmaceutical analysis as well as diagnostic tools due to their high sensitivity, high luminescence efficiency and simple instrumentation. In spite of the fact that there exist many types of bioluminogenic systems in nature (like firefly, jellyfish and squid), purely organic and nonbiological chemiluminogens have been rare. In fact, they can be classified mainly into three groups as oxalate esters, dioxetanes and 5-amino-2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione derivatives[2].

It should also be noted that luminol derivatives, each of which contains a pyridazine unit, are robust when compared to oxalate esters and dioxetanes. Oxalate esters are not very useful since covalent conjugation of oxalate fragment is generally difficult to achieve. On the other hand, dioxetanes are

labile and prone to undergo decomposition by heat and/or light due to their intrinsic structural sensitivity. Therefore, luminol derivatives remain as one of the most attractive chemiluminogens, which have, thus, found a myriad of applications in the fields of analytical chemistry and biotechnology. Furthermore, luminol derivatives can be employed in forensic science applications as presumptive test agents for latent blood detection[3].To this end, new designs concerning the modifications of luminol structure have inevitably emerged in the literature in order to increase the chemiluminescence efficiency, intensity, sensitivity, quantum yield or the recognition ability of the resulting chemiluminogens[4-5]. Unfortunately, however, it was noted that small changes on the luminol structure generally tend to reduce its chemiluminescence dramatically.

In this connection, we have recently disclosed a program aimed at the rational design and synthesis of new chemiluminogenic agents that can also be used in materials science applications.

METHODS

All chemicals were purchased from Sigma Aldrich Chemicals or Merck Company and used as received unless otherwise noted. FTIR spectra were recorded on Thermo Scientific Nicolet iS5 FT-IR Spectrometer with iD5-ATR apparatus. ^{1}H (300 MHz) and ^{13}C (75 MHz) NMR spectra were recorded on a Bruker Ultrashield 300 NMR Spectrometers. Combustion analyses were carried out by using a LECO CHNS-932 analyzer. Matrix-assisted laser desorbtion/ionization (MALDI-TOF) mass spectra were recorded on Bruker microflex LT MALDI-TOF MS system. UV-Vis and fluorescence measurements were recorded on Varian Cary 50 and Varian Cary Eclipse spectrophotometers, respectively. Melting points were determined on a Schorrp MPM-H2 model apparatus and are uncorrected. Column chromatography was performed on silica gel (60-200 mesh) from Merck Company. TLC was carried out on Merck 0.2 mm silica gel 60 F_{254} analytical aluminum plates.

RESULTS AND DISCUSSION

For the synthesis of BODIPY core, condensation reaction with 2,4-dimethyl-3-ethylpyrrole in the presence of a catalytic amount of trifluoroacetic was used. This dipyrromethane was oxidized by 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone to give the corresponding dipyrromethene. Complexation of dipyrromethene was carried out with BF_3-OEt_2. In the final step, the title compound was obtained by treatment with $NH_2NH_2.H_2O$ at 100 ^{o}C (90 % yield). All compounds were initially characterized on the basis of ^{1}H and ^{13}C NMR and MALDI-TOF analysis, which firmly established structures.

UV-Vis and fluorescence properties of this new BODIPY were investigated. Furthermore, chemiluminescence properties were studied. Chemiluminescence reactions were tested upon treatment with alkaline hydrogen peroxide ($1x10^{-3}$ M) in the presence of Fe(III) ions ($1x10^{-4}$ M). Fortunately, the chemiluminescence emission of the title compound could be easily sensed by the naked-eye in the dark upon treatment with alkaline H_2O_2 in the presence of Fe(III) ions.

CONCLUSIONS

In summary, we reported the design, synthesis, properties of a new BODIPY dye. It was found that this new covalently linked molecular dyad can induce chemiluminescence upon treatment with alkaline H_2O_2 in the presence of Fe(III) ions. It is to be hoped that future work will reveal the versatility of this compound for the detection of the ROS produced by biological processes.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are indebted to Scientific and Technological Research Council of Turkey for financial support (Project No: 117Z550)

REFERENCES

(1) Algi, F.; Cihaner A. A novel terthienyl based polymer electrochrome with peripheral BODIPY Polymer, 2012, 3469-347

(2) Degirmenci, A.; Algi, F. Synthesis, chemiluminescence and energy transfer efficiency of 2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione and BODIPY dyad Dyes and Pigments 2017, 140, 92.

(3) Barni F, Lewis SW, Berti A, Miskelly GM, Lago G. Forensic application of the luminol reaction as a presumptive test for latent blood detection. Talanta 2007;72:896-913.

(4) Sasamoto K, Ohkura Y. A new chemiluminogenic substrate for N-Acetyl-beta-D-glucosaminidase, 4'-(6'-Diethylaminobenzofuranyl)phthalylhydrazido-N-acetyl-beta-D glucosaminide. Chem Pharm Bull 1991;39:411-416.

(5) Ishida J, Takada M , Hara S, Sasamoto K , Kina K, Yamaguchi M. Development of a novel chemiluminescent probe, 4-t 5',6'-dimethoxybenzothiazolyl) phthalhydrazide. Anal. Chim. Acta 1995;309:211-219.

Dysprosium-Borate Nanoparticles Induce Wound Healing in HaCaT Cell Line

Batuhan Turhan Bozkurt[1],Oğuz Kaan Kırbaş[2], Pakize Neslihan Taşlı[3], Polen Koçak[4], Berna Bülbül[5], Seda Beyaz[6], Cem Çifçi[7], Fikrettin Şahin[8]

1 Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering and Architecture, Yeditepe University, 26 Ağustos Campus, Kayisdagi cad., Kayisdagi, TR-34755 Istanbul, Turkey. (batuhanturhan.bozkurt@std.yeditepe.edu.tr)

2 Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering and Architecture, Yeditepe University, 26 Ağustos Campus, Kayisdagi cad., Kayisdagi, TR-34755 Istanbul, Turkey. (oguzkaankirbas@gmail.com)

3 Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering and Architecture, Yeditepe University, 26 Ağustos Campus, Kayisdagi cad., Kayisdagi, TR-34755 Istanbul, Turkey. (pneslihan.tasli@yeditepe.edu.tr)

4 Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering and Architecture, Yeditepe University, 26 Ağustos Campus, Kayisdagi cad., Kayisdagi, TR-34755 Istanbul, Turkey. (polen.kocak@std.yeditepe.edu.tr)

5 Department of Chemistry, Faculty of Science , Balıkesir University, 26 Ağustos Campusaşaköy Mahallesi, Paşaköy Köyü Balıkesir Ünv. Pk:10000 TR- 10185 Balıkesir Merkez/Balıkesir, Turkey (bernabulbul@balikesir.edu.tr)

6 Department of Chemistry, Faculty of Science , Balıkesir University, 26 Ağustos Campusaşaköy Mahallesi, Paşaköy Köyü Balıkesir Ünv. Pk:10000 TR- 10185 Balıkesir Merkez/Balıkesir, Turkey (sedacan@balikesir.edu.tr)

7 Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering and Architecture, Yeditepe University, 26 Ağustos Campus, Kayisdagi cad., Kayisdagi, TR-34755 Istanbul, Turkey (ozguncemciftci@gmail.com)

8 Corresponding Author. Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering and Architecture, Yeditepe University, 26 Ağustos Campus, Kayisdagi cad., Kayisdagi, TR-34755 Istanbul, Turkey. (fsahin@yeditepe.edu.tr)

ABSTRACT

Wound healing in humans requires complex interactions between cells, secreted mediators, and extracellular matrix interactions("The Molecular Biology of Wound Healing," 2004). With the rise of diseases such as diabetes(Cho et al., 2018), which may lead to the formation of hard to treat chronic wounds(Frykberg & Banks, 2015), healing of wounds quickly, with minimal discomfort to the patient, and without the formation of scar tissue has been the subject of interest to researchers. Science has been transitioning from the traditional approaches to wound healing to more modern approaches that provide optimal conditions for wound healing to occur. In this search, different nanoparticles, such as silver nanoparticles(Frykberg & Banks, 2015; Tian et al., 2007), has been shown to be highly effective in accelerating the wound healing process by promoting the proliferation of skin cells, preventing an invasion of microbial organisms, and suppressing local inflammatory signals. In our study, we have investigated the nanoparticles of a compound of dysprosium and borate- which has well known wound healing capabilities (Benderdour et al., 1998; Nzietchueng et al., 2002)- in its effectiveness in wound healing. We have shown that dysprosium-borate nanoparticles promotes a suitable environment for accelerated wound healing on an *in vitro*, inducing a positive response. Dysprosium-borate nanoparticles were synthesized, characterized, and were shown to increase proliferation of human keratinocyte cell line HaCaT through MTS and scratch assays and PCR. Our findings suggests that dysprosium-borate nanoparticles could be a novel agent for modern wound healing approaches.

INTRODUCTION

Mechanism of wound healing is a complex biological process with many different biological elements interacting with one another. The biological process of wound healing is a well scrutinized one to improve the healing process, through quicker recovery times, reduced patient discomfort and prevention of post-wound scar formation. The increasing trend in diseases such as diabetes(Benderdour et al., 1998) or hypertension, which may result in difficult to treat chronic wounds has made it crucial to discover improved, modern treatment options.

Chronic wounds in particular are the prime candidates to target for modern wound healing development. A wound is considered chronic if it is not suitably treated in a month(Mustoe, O'shaughnessy, & Kloeters, 2006) Around 50 million patients worldwide are afflicted with some form a chronic wound. These patients not only suffer from the physical burdens in form of pain, but also socially and economically as well(Phillips, Stanton, Provan, & Lew, 1994). United States is reported to spend around $25 billion in 2009 chronic wound healing treatments(Sen et al., 2009), while the United Kingdom spend £2.3-3.1 billion(Harding, Morris, & Patel, 2002). The global wound healing market is expected to reach over $42 by 2024(Ltd, 2018). Aging populations of wealthy countries will over time suffer more from chronic wounds.

The mechanism of wound healing can be classified into four distinct stages - hemostasis, inflammation, proliferation and finally, remodelling. Hemostasis happens immediately with the injury, and consists of vasoconstriction at the wound site, platelet activation and cloth formation. The inflammatory step sees the migration of leukocytes through secreted chemoattractants from the wound site. These immune system cells are responsible with the removal of cellular debris and any pathogens that may make their way in through the wound. Next, the proliferation step starts, where fibroblasts around the wound site proliferates and produces fresh extracellular matrices at the wound site. However, these freshly laid extracellular matrix won't last, as they are removed and relaid during the remodelling step. During remodelling, any excess cells that migrated to the wound site die through apoptosis, and extracellular matrix proteins are relaid in a softer, more durable form(Enoch & Leaper, 2008).

Traditional wound healing agents consists of coverings and pouches containing different agents being laid on the wound site. Primitive forms of traditional wound healing methods age as back as man itself - however during the 1960's, it was discovered that a moist wound bed would heal more reliably and faster. A wound bed for efficient healing must have proper moisture, oxygen access, and must prevent any physical or pathogenic stress on the wound site(Panuncialman & Falanga, 2009; Schultz et al., 2003; Sibbald et al., 2000). While we currently have access to many different agents, materials and methods for these goals, modern wound healing still works by a wound-by-wound basis, unable to universally affect all wounds optimally.

Nanoparticles are being investigated as potential wound healing agents. Nanoparticles can be adapted to different bandage, pouch, gel or spray formations for optimal delivery to different wound sites. Silver nanoparticles has been especially well studied due to their dual effect of wound healing and antimicrobial effects(Maneerung, Tokura, & Rujiravanit, 2008; Rigo et al., 2013; Tian et al., 2007). However, silver nanoparticles may cause toxicity depending on their size(Kim et al., 2012) and application (Marin et al., 2015). Boron is well known to be an effective elicitor of wound healing response through stimulation of growth factor release and through increasing extracellular matrix turnover(Benderdour et al., 1998; Nzietchueng et al., 2002). A boron containing gel formulation was shown to an effective wound healing agent, where the active chemical boron induces cell migration, growth factor secretion, vascularization and immunomodulation(Demirci et al., 2015).

In our study, we have demonstrated the wound healing capabilities of dysprosium-borate nanoparticles(DyB-NP). DyB-NPs were shown to be capable of speeding up the wound healing process *in vitro* on scratch assays with HaCaT cells. DyB-NPs increased cell viability and proliferation of HaCaT cells, shown through MTS assay, and stimulated the expression of pro-wound healing genes. Our findings suggests that dysprosium-borate nanoparticles could be a novel agent for modern wound healing.

METHODS

Cell Culture

HaCaT cells were cultured in medium consisting of Dulbecco's modified Eagle medium 4.5g/L glucose, supplemented with 10% (*v*/*v*) Fetal Bovine Serum (FBS) and 1% (*v*/*v*) Penicillin-Streptomycin-Amphotericin (PSA) (10.000 units/mL penicillin, 10.000 µg/mL streptomycin, 25 µg/mL amphotericin B; Invitrogen, Gibco, UK). Cells were cultured at a seeding density of 500,000 cells/flask in T-150 flasks, at an incubator maintained at 37 ^{o}C, 5% CO_2.

Cell Viability

Assessment of DyB-NPs effects on HaCaT's cell viability was done using MTS assay. DyB-NPs were sterilized under UV light for 45 minutes. HaCaT cells were seeded 5,000 cells/well to 96 well plates. After 24 hours, DyB-NPs were given at varying concentrations to wells, while PBS was added to the control group. Effects of the DyB-NP concentrations were measured at 24 hr intervals for 72 hrs using MTS assay.

Characterization of Dysprosium Borate Nanoparticles

Particle size and concentration was determined using Nanosight (NS300, Malvern) with a 488 nm laser. Samples were diluted to the suggested concentration range of the device. Video capture was done at camera level 12 for 30 second intervals, taking a total of three videos from different sections of the sample. Appropriate threshold values were given, and data analysis was performed using NTA 3.3 software.

Zeta Potential of DyB-NPs were measured using Malvern Zetasizer (Zetasizer ZS, Malvern Instrument). Samples were diluted at a 1:10 ratio inside PBS and were than loaded into disposable cuvettes. Three measurements were taken at automated measure settings, and at least an average three readings were taken.

Scratch Assay

Scratch assay was used to determine the wound healing ability of DyB-NPs. HaCaT cells were seeded onto 24 well plates to a final density of $8x10^5$ cells/ml, and cultured overnight at 37 ^{o}C, 5% CO_2. Cell monolayer was scratched using a sterile 200 µl micropipette tip, media was discarded, and fresh media with or without DyB-NPs were added. Cells were observed for 24 hrs at 30 minute intervals with ZenCELL Owl.

Gene Expression

To gain insight on the possible mechanisms of DyB-NPs effects on wound healing, qPCR assays were performed on RNA collected from HaCaT cells that underwent the scratch procedure, on the genes *COL1A1* (F5'GAACGCGTGTCATCCCTTGT -R5'GAACGAGGTAGTCTTTCAGCAACA) and *COL3A1* (F5'AACACGCAAGGCTGTGAGACT - R5'GCCAACGTCCACACCAAATT). Samples were normalized with *GAPDH* (F5' TGCACCACCAACTGCTTAGC - R5'GGCATGGACTGTGGTCATGAG)

RESULTS AND DISCUSSION

Determintining an agents ability to promote wound healing greatly depends on its ability t to induce cellular proliferation. Addition of DyB-NPs has significantly increased the recovery speed of HaCaT

cells in Scratch assay compared to the negative control samples (Fig 1). A complete recovery of the wound induced area was completed in 20 hrs with samples that recieved DyB-NPs (Fig 1.d.) . Scratch assay was also supported by cell viability assesment with MTS, where DyB-NPs induced proliferation at all doses over the 72 hr assay procedure (data not shown). Increased proliferation of HaCaT cells after recieving DyB-NPs could be due to the boron content of the nanoparticles, as boron is reported to induce cell proliferation (Demirci et al., 2015) (Chebassier, Ouijja, Viegas, & Dreno, 2004)

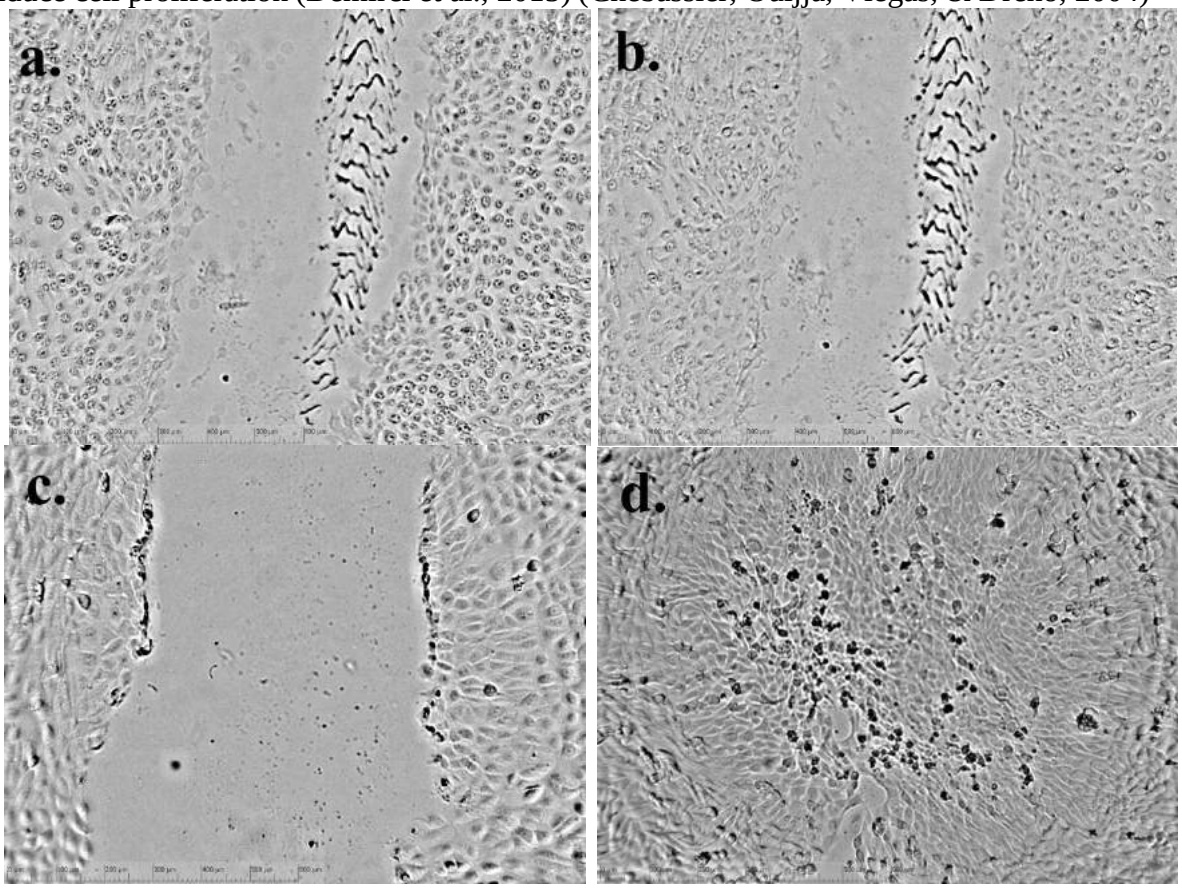


Fig 1. Scratch assay of HaCaT cell line **a.** Negative control at 0 hr **b.** Negative control at 20 hr **c.** DyB-NP treated HaCaT cells at 0 hr. **d.**DyB-NP treated HaCaT cells at 20 hr

Another possibility is boron induced release of additional TNFα and synthesis of extracellular matrix components(Benderdour et al., 1998). While the effects of TNFα are multifarious, and may be beneficial or detrimental to the wound healing process due being pro-inflammatory or anti-inflammatory(Rapala, 1996), eliciting an increased extracellular matrix secretion would most likely result in enhanced wound healing (Schultz & Wysocki, 2009) (Gailit & Clark, 1994) and determines success of the final step of wound healing - remodelling (Xue & Jackson, 2015). Based on this information, we've used qPCR to test for two of the collagen proteins. Collagen are some of the most common proteins in animals(Shoulders & Raines, 2009), and collagen itself is used as a base in several wound healing approaches (Rho et al., 2006) (Doillon & Silver, 1986) (Ruszczak, 2003). Additionally, scarless wound healing may depend on the relative concentrations of collagen 3 compared to other collagen types (Volk, Wang, Mauldin, Liechty, & Adams, 2011).

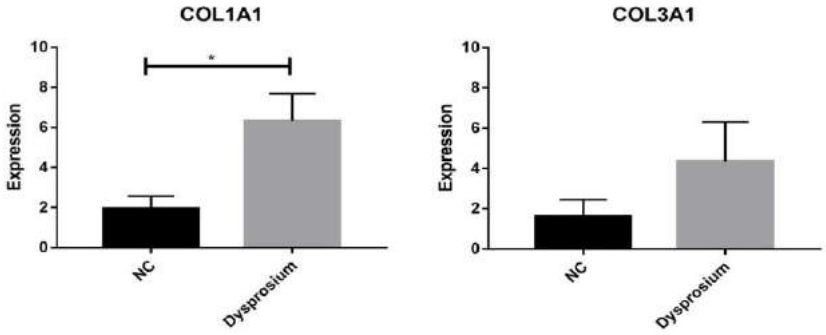


Fig 2. qPCR analysis of HaCaT cells

DyB-NPs induced significant increase in the expression of collagen 1, but not with collagen 3. This may suggest that DyB-NPs induce increased expression of extracellular matrix elements on HaCaT cells similar to the effects of boron. In general, rapid deposition of collagens to the wound area is associated with scar formation, and as such increased collagen expressions may be hindering DyB-NPs from achieving scarless wound healing, thus the reduced collagen 3 expression.

CONCLUSIONS

In conclussion, our work identifies DyB-NPs as potential agents for rapid wound healing. DyB-NPs significantly increased HaCaT cells proliferation and wound recovery in *in vitro* conditions. qPCR results show an increase in the expression of extracellular matrix proteins collagen 1 and collagen 3, which may be the mechanism behind DyB-NPs ability to induce wound healing

REFERENCES

Benderdour, M., Hess, K., Dzondo-Gadet, M., Nabet, P., Belleville, F., & Dousset, B. (1998). Boron modulates extracellular matrix and TNFα synthesis in human fibroblasts. Biochemical and biophysical research communications, 246(3), 746-751.

Chebassier, N., Ouijja, E. H., Viegas, I., & Dreno, B. (2004). Stimulatory effect of boron and manganese salts on keratinocyte migration. Acta dermato-venereologica, 84(3).

Cho, N., Shaw, J., Karuranga, S., Huang, Y., da Rocha Fernandes, J., Ohlrogge, A., & Malanda, B. (2018). IDF Diabetes Atlas: Global estimates of diabetes prevalence for 2017 and projections for 2045. Diabetes research and clinical practice, 138, 271-281.

Demirci, S., Doğan, A., Karakuş, E., Halıcı, Z., Topçu, A., Demirci, E., & Sahin, F. (2015). Boron and poloxamer (F68 and F127) containing hydrogel formulation for burn wound healing. Biological trace element research, 168(1), 169-180.

Doillon, C. J., & Silver, F. H. (1986). Collagen-based wound dressing: Effects of hyaluronic acid and firponectin on wound healing. Biomaterials, 7(1), 3-8.

Enoch, S., & Leaper, D. J. (2008). Basic science of wound healing. Surgery (Oxford), 26(2), 31-37.

Frykberg, R. G., & Banks, J. (2015). Challenges in the treatment of chronic wounds. Advances in wound care, 4(9), 560-582.

Gailit, J., & Clark, R. A. (1994). Wound repair in the context of extracellular matrix. Current opinion in cell biology, 6(5), 717-725.

Harding, K., Morris, H., & Patel, G. (2002). Healing chronic wounds. Bmj, 324(7330), 160-163.

Kim, T. H., Kim, M., Park, H. S., Shin, U. S., Gong, M. S., & Kim, H. W. (2012). Size-dependent cellular toxicity of silver nanoparticles. Journal of biomedical materials research Part A, 100(4), 1033-1043.

Ltd, B. C. R. P. (2018). Global Wound Care Market by Product, by Wound Type, by Application, by End User - Size, Share, Development, Growth and Demand Forecast, 2018-2024.

Maneerung, T., Tokura, S., & Rujiravanit, R. (2008). Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. Carbohydrate polymers, 72(1), 43-51.

Marin, S., Mihail Vlasceanu, G., Elena Tiplea, R., Raluca Bucur, I., Lemnaru, M., Minodora Marin, M., & Mihai Grumezescu, A. (2015). Applications and toxicity of silver nanoparticles: a recent review. Current topics in medicinal chemistry, 15(16), 1596-1604.

The Molecular Biology of Wound Healing. (2004). PLOS Biology, 2(8), e278. doi: 10.1371/journal.pbio.0020278

Mustoe, T. A., O'shaughnessy, K., & Kloeters, O. (2006). Chronic wound pathogenesis and current treatment strategies: a unifying hypothesis. Plastic and reconstructive surgery, 117(7S), 35S-41S.

Nzietchueng, R. M., Dousset, B., Franck, P., Benderdour, M., Nabet, P., & Hess, K. (2002). Mechanisms implicated in the effects of boron on wound healing. Journal of trace elements in medicine and biology, 16(4), 239-244.

Panuncialman, J., & Falanga, V. (2009). The science of wound bed preparation. Surgical Clinics of North America, 89(3), 611-626.

Phillips, T., Stanton, B., Provan, A., & Lew, R. (1994). A study of the impact of leg ulcers on quality of life: financial, social, and psychologic implications. Journal of the American Academy of Dermatology, 31(1), 49-53.

Rapala, K. (1996). The effect of tumor necrosis factor-alpha on wound healing. An experimental study. Paper presented at the Annales chirurgiae et gynaecologiae. Supplementum.

Rho, K. S., Jeong, L., Lee, G., Seo, B.-M., Park, Y. J., Hong, S.-D., . . . Min, B.-M. (2006). Electrospinning of collagen nanofibers: effects on the behavior of normal human keratinocytes and early-stage wound healing. Biomaterials, 27(8), 1452-1461.

Rigo, C., Ferroni, L., Tocco, I., Roman, M., Munivrana, I., Gardin, C., . . . Barbante, C. (2013). Active silver nanoparticles for wound healing. International journal of molecular sciences, 14(3), 4817-4840.

Ruszczak, Z. (2003). Effect of collagen matrices on dermal wound healing. Advanced drug delivery reviews, 55(12), 1595-1611.

Schultz, G. S., Sibbald, R. G., Falanga, V., Ayello, E. A., Dowsett, C., Harding, K., . . . Vanscheidt, W. (2003). Wound bed preparation: a systematic approach to wound management. Wound repair and regeneration, 11, S1-S28.

Schultz, G. S., & Wysocki, A. (2009). Interactions between extracellular matrix and growth factors in wound healing. Wound repair and regeneration, 17(2), 153-162.

Sen, C. K., Gordillo, G. M., Roy, S., Kirsner, R., Lambert, L., Hunt, T. K., . . . Longaker, M. T. (2009). Human skin wounds: a major and snowballing threat to public health and the economy. Wound repair and regeneration, 17(6), 763-771.

Shoulders, M. D., & Raines, R. T. (2009). Collagen structure and stability. Annual review of biochemistry, 78, 929-958.

Sibbald, R., Williamson, D., Orsted, H., Campbell, K., Keast, D., Krasner, D., & Sibbald, D. (2000). Preparing the wound bed--debridement, bacterial balance, and moisture balance. Ostomy/wound management, 46(11), 14-22, 24-18, 30-15; quiz 36-17.

Tian, J., Wong, K. K., Ho, C. M., Lok, C. N., Yu, W. Y., Che, C. M., . . . Tam, P. K. (2007). Topical delivery of silver nanoparticles promotes wound healing. ChemMedChem: Chemistry Enabling Drug Discovery, 2(1), 129-136.

Volk, S. W., Wang, Y., Mauldin, E. A., Liechty, K. W., & Adams, S. L. (2011). Diminished type III collagen promotes myofibroblast differentiation and increases scar deposition in cutaneous wound healing. Cells Tissues Organs, 194(1), 25-37.

Xue, M., & Jackson, C. J. (2015). Extracellular matrix reorganization during wound healing and its impact on abnormal scarring. Advances in wound care, 4(3), 119-136.

BODIPY-Tb(III) Dyad As A Probe For Reactive Oxygen Species

Meltem ALP[1], Melek PAMUK ALGI[2], Fatih ALGI[1,*]

[1] Department of Biotechnology and Molecular Biology & ASUBTAM Memduh Bilmez BioNanoTech Lab. Aksaray University, TR-68100 Aksaray, Turkey (e-mail: falgi@aksaray.edu.tr; meltemalp91@hotmail.com)

[2] Health Services Vocational School, Aksaray University, TR-68100 Aksaray, Turkey (e-mail: melekalgi@aksaray.edu.tr)

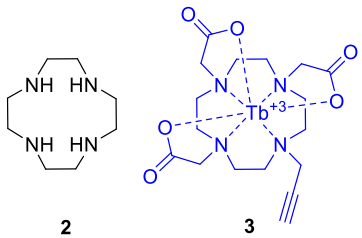
ABSTRACT

Recently, Boradiaza-s-indasen (Bodipy) and its derivatives have become very popular because they can be used as chemosensors, fluorescent tags, and imaging agents (Hendricks, J.A. et al., 2012). The characteristics of BODIPY dyes include high brightness, high fluorescence quantum yield, high photostability, sharp absorption, and emission spectra (Kowada, T. et al., 2015), compatibility with biological media (Hendricks, J.A. et al., 2012).

ROS (reactive oxygen species) and mitochondria play a significant role in the initiation of apoptosis under both physiological and pathological conditions. Interestingly, mitochondria are both source and target of the ROS. ROS have destructive effects on both DNA and proteins (Simon, H.-U. ve ark, 2000). They can show various physiological and pathological effects: the superoxide anion formed in the respiratory chain which is converted into H_2O_2 in membrane cavities. These species are precursors of more robust reactive oxygen species (for instance, hydroxyl radical ($^{\cdot}OH$), peroxynitrite ($ONOO^-$), hypochlorite (OCl^-) etc.), although they are not strong oxidants (Giulivi, C. ve ark, 1995, Finkel, T., 2003, Murray, J. ve ark, 2003). If these reactive oxygen species are not regulated and controlled, they cause oxidative stress and damage to proteins, lipids, and nucleic acids. In this case, it is also a risk factor in age, especially Alzheimer, Parkinson and so on. It causes very serious neurodegenerative diseases (Lu, T. ve ark, 2004, Balaban, R.S. ve ark, 2005) and even cancer. Therefore, the detection of ROS is highly important. In this study, a new compound **1** containing Bodipy and Terbium (III) complex was designed.

METHODS

Compounds **2** (Wilson, 2007) and Tb(III) complex **3** (Jauregui et al., 2009) were synthesized according to literature. In the last step, Tb(III) complex **3** was reacted with a Bodipy dye to obtain the target compound. All of the compounds described herein were characterized on the basis of the spectroscopic and physical methods.



Scheme 1: Structures of compounds 2 and 3.

RESULTS AND DISCUSSION

After the synthesis of the target compound, ion sensing properties of compound **1** were tested in PBS media (pH=7.4). The photophysical changes were recorded upon addition of each ionic species through luminescence measurements. The results demonstrate that compound **1** can induce a color change in the presence of ROS.

CONCLUSIONS

In this study, a new compound **1** containing Bodipy and Terbium (III) complex was designed. This compound can induce a color change in the presence of ROS. We believe that it can find practical applications in sensor area.

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been supported by Research Fund of Aksaray University (Project Number: 2018-011).

REFERENCES

Balaban, R.S., Nemoto, S., Finkel, T., Mitochondria, oxidants, and aging, Cell. 120, 4, 483-495, 2005.

Finkel, T., Oxidant signals and oxidative stress, Current opinion in cell biology. 15, 2, 247-254, 2003.

Giulivi, C., Boveris, A., Cadenas, E., Hydroxyl radical generation during mitochondrial electron-transfer and the formation of 8-hydroxydesoxyguanosine in mitochondrial-DNA, Archives of biochemistry and biophysics. 316, 2, 909-916, 1995.

Hendricks, J.A., Keliher, E.J., Wan, D., Hilderbrand, S.A., Weissleder, R., Mazitschek, R., Synthesis of [18F] BODIPY: bifunctional reporter for hybrid optical/positron emission tomography imaging, Angewandte Chemie. 124, 19, 4681-4684, 2012.

Jauregui M., Perry W. S., Allain C., Vidler L. R., Willis M. C., Kenwright A. M., Snaith J. S., Stasiuk G. J., Lowe M. P., Faulkner S., Changing the local coordination environment in mono- and bimetallic lanthanide complexes through “click” chemistry, Dalton Transactions. 6283-6285, 2009.

Kowada, T., Maeda, H., Kikuchi, K., BODIPY-based probes for the fluorescence imaging of biomolecules in living cells, Chemical Society Reviews. 44, 14, 4953-4972, 2015.

Lu, T., Pan, Y., Kao, S.-Y., Li, C., Kohane, I., Chan, J., Yankner, B.A., Gene regulation and DNA damage in the ageing human brain, Nature. 429, 6994, 883, 2004.

Murray, J., Taylor, S.W., Zhang, B., Ghosh, S.S., Capaldi, R.A., Oxidative Damage to Mitochondrial Complex I Due to Peroxynitrite identification of reactive tyrosines by mass spectrometry, Journal of Biological Chemistry. 278, 39, 37223-37230, 2003.

Simon, H.-U., Haj-Yehia, A., Levi-Schaffer, F., Role of reactive oxygen species (ROS) in apoptosis induction, Apoptosis. 5, 5, 415-418, 2000.

Wilson, M., Synthesis of Biologically Active Heterocyclic Compounds, PhD Dissertation, The University of Glasgow, Scotland, UK, 2007.

NEW ANTIMİCROBİAL SURFACES AND MATERİALS

Okan DEMİR[1], Zeynep USTAOĞLU IYIGUNDOGDU[2], Sanem ARGIN[1]

Fikrettin SAHİN[1]

[1]Yeditepe University Faculty of Engıneerıng, Genectıcs And Bıoengıneerıng Istanbul/TURKEY

[2]Adana Secience And Technology Unıversıty Adana/Turkey

(e-mail: okan.demir@yeditepe.edu.tr)

(e-mail: zeynepiyigundogdu@gmail.com)

(e-mail: sanem.argin@yeditepe.edu.tr)

(e-mail: fsahin@yeditepe.edu.tr)

ABSTRACT

INTRODUCTION

Hospital–acquired infections (HAIs - 1.7 million) are the cause of aproximately 99.000 deaths of human death each year[1]. HAI is the sixth leading death reason in USA; while, Europe faces pretty much the same situation [1]. USA invests between $5 to 10 billion budget annually to deal with this issue. The aim of our study is to investigate new formulations which are applicable to wood, polymers (PP, PE, PVC, PU), dyes, textile, tiles, package, and instruction materials. We have applied boron compounds with new monocules in and/or on these materials to innovate unique antimicrobial materials and surfaces. We have demonstrated that these new materials suppress the growth of pathogens; such as, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Candida albicans,* and *Aspergillus niger* and decrease risk of infection around the areas and surfaces exposed at hospitals.

METHODS

In this study we have used some international biocidal methods (ISO 22196, JIS 2801, and Modified Disc Diffusion Method), which are suitable to examine the antimicrobial activity of new materials and surfaces. Each bacterium listed in the Test Variables section was tested separately. The test organism was adjusted and diluted to obtain the starting inoculum concentration of 2.5-10 x 10^5 CFU/mL. The control was tested in triplicate at Time = 0 and Time = 24 hours. The test samples were studied in triplicate at Time = 24 hours. Each sample piece was placed in a sterile Petri dish, inoculated and then covered with the sterile plastic in order to spread the inoculum evenly all over the sample surface stably. The samples were incubated at 35°C with a relative humidity of at least 90%. At the indicated time points, the neutralizing broth was added to each sample, placed onto a shaker and mixed thoroughly to facilitate the release of the inoculum from the sample surface. Serial dilutions of the neutralizing broth containing the inoculum were plated. All plates were incubated at 35°C between 24-48 hours. After incubation, bacterial colonies were counted and recorded.

Test viabilities;

Test Organism: Staphylococcus aureus ATCC 6538P, Escherichia coli ATCC 8739, Methicillin-resistant S. aureus (MRSA) ATCC 43300, Pseudomonas aeruginosa ATCC 15442, Klebsiella pneumoniae ATCC 4352 **Sample Size:** 50 mm x 50 mm
Sample Preparation: Two layers of the paint sample were applied onto plastic panels and dried overnight prior to testing. **Method of Sterilization/Pre-Cleaning:** None **Control Sample:** Untreated plastic control **Film Used**: 40 mm x 40 mm x 0.05 mm plastic pieces cut from sterile Whirlpak™ bags **Dilution Medium Used:** Sterile dilute nutrient broth per standard **Neutralizing Broth Used:** D/E Neutralizing Broth Amount of Neutralizing Broth: 10 ml **Starting Inoculum Concentration**: Staphylococcus aureus ATCC 6538P 7.2 x 105, Escherichia coli ATCC 8739 5.9 x 105, Methicillin-resistant S. aureus (MRSA) ATCC 43300 4.0 x 105, **Amount of Inoculum:** 0.4 mL, **Contact Time:** 24 hours, **Deviations from Standard Test Method:** None, testing performed per ISO 22196 without deviation

Test Results Interpretation

The value of the antimicrobial activity was calculated according to the formula listed below and recorded as log reduction

$R = (U_t - U_o) - (A_t - U_o) = U_t - A_t$

Where,

R: antimicrobial activity
U_o: average of logarithm numbers of viable bacteria from untreated plastic control at Time = 0 hour
U_t: average of logarithm numbers of viable bacteria from untreated plastic control at Time = 24 hour
A_t: average of logarithm numbers of viable bacteria from test sample at Time = 24 hour
According to the standard, an antibacterial product is determined to have antibacterial effectiveness when the antibacterial activity (R) is 2.0 or more.

Percent reductions are determined by comparing the sample after the contact time to the untreated plastic control after the contact.

Percent reduction is translated into log reduction by the following:

90% reduction = 1 log reduction; i.e. 1,000,000 reduced to 100,000 is a 1 log reduction

99% reduction = 2 log reduction; i.e. 1,000,000 reduced to 10,000 is a 2 log reduction

99.9% reduction = 3 log reduction; i.e. 1,000,000 reduced to 1,000 is a 3 log reduction

99.99% reduction = 4 log reduction; i.e. 1,000,000 reduced to 100 is a 4 log reduction

99.999% reduction = 5 log reduction; i.e. 1,000,000 reduced to 10 is a 5 log reduction

99.9999% reduction = 6 log reduction; i.e. 1,000,000 reduced to 1 is a 6 log reduction

RESULTS AND DISCUSSION

The result of this study have shown that there are several type of boron compounds which display antimicrobial effect in different type of materials such as PE, PVC, PP, PU, laminate and paint. These uniquely developed materials might be employed to control infection risks at public areas, such as hospitals, schools, and public transportation systems. Antimicrobial activities were tested by using ISO 22196 Standart to demonstrate the efficiency of paint on microorganisms (Table 1). This test showed that the paint treated with boron compound decreased the microbial load on surface and percent of reduction 99.998 against *S. aureus ATCC#6538P*, the percent of reduction against *E. coli ATCC#8739* 99,99992 and percent of reduction against *S. aureus MRSA ATCC#43300* 99,9995 (Table 1). Antimicrobial activities with modified disc diffusion method for gelatin-based polymers were assessed by measuring the inhibition zone (area where microorganisms do not grow). These results of the tested boron-containing film surfaces are summarized in Table 2.

Antimicrobial Efficiency Test Result of Paint:

Table 1:

Results against *S. aureus ATCC#6538P*:		
Untreated Control	*Uo*: Average of logarithm numbers of viable bacteria at Time = 0	4.36
Untreated Control	*Ut*: Average of logarithm numbers of viable bacteria at Time = 24 h	4.45
Paint Sample	*At*: Average of logarithm numbers of viable bacteria at Time = 24 h	-0.20
Sample	Value of Antimicrobial Activity (R)	Percent Reduction
Paint Sample	4.65	99.998
Results against *E. coli ATCC#8739*:		
Untreated Control	*Uo*: Average of logarithm numbers of viable bacteria at Time = 0	4.01
Untreated Control	*Ut*: Average of logarithm numbers of viable bacteria at Time = 24 h	5.89
Paint Sample	*At*: Average of logarithm numbers of viable bacteria at Time = 24 h	-0.20
Sample	Value of Antimicrobial Activity (R)	Percent Reduction
Paint Sample	6.09	99.99992
Results against *S. aureus MRSA ATCC#43300*:		
Untreated Control	*Uo*: Average of logarithm numbers of viable bacteria at Time = 0	4.04
Untreated Control	*Ut*: Average of logarithm numbers of viable bacteria at Time = 24 h	5.14
Paint Sample	*At*: Average of logarithm numbers of viable bacteria at Time = 24 h	-0.20
Sample	Value of Antimicrobial Activity (R)	Percent Reduction
Paint Sample	*Uo*: Average of logarithm numbers of viable bacteria at Time = 0	99.9995

Table 2 – Antimicrobial activity of Boric Acid (BA), Disodium Octaborate (DO), and Sodium Pentaborate (SP) doped surfaces and the Control (K) group on the tested microorganisms[2].

Biopolymer	Active	Concentration	*S. aureus*	*P.aeruginosa*	*E. coli*	*C. albicans*	*A. niger*
Gelatin	K	0%	-	-	-	-	-
	BA	10%	+	+	-	+	+
	DO	10%	+	+	-	+	+
	SP	10%	+	+	-	+	+
Pectin	K	0%	-	-	-	-	-
	BA	10%	+	+	-	+	+
	DO	10%	+	+	-	+	+
	SP	10%	+	+	-	+	+

(+) : effective formulations on listed microorganisms

(-) : non-effective formulations on listed microorganisms

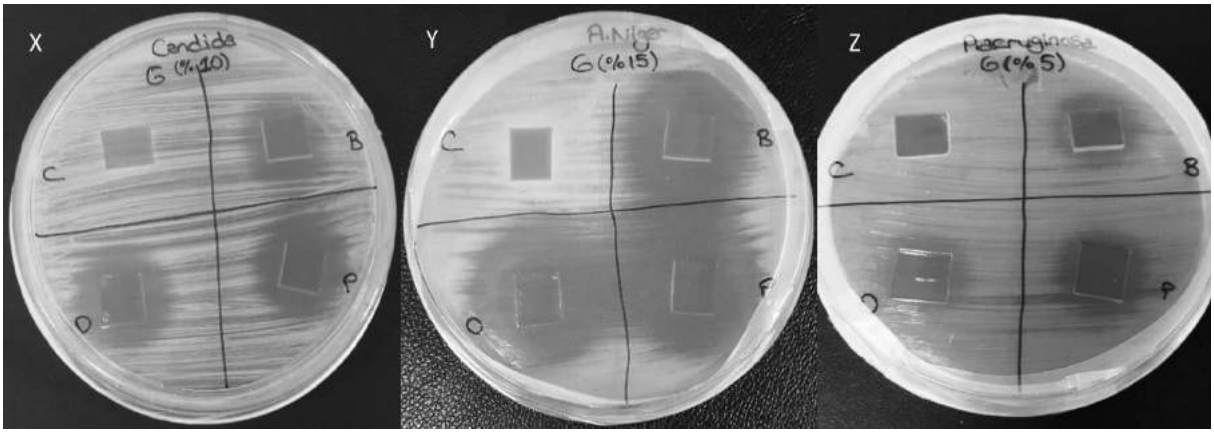


Figure 1. Gelatin-Based Antimicrobial Coating Activitiy Test Resaults [2]. X) Activitiy test resault against *to Candida albicans* when the material contain %10 boron, **Y)** Activitiy test resault against Aspergillus *niger* when the material contain *%15 boron* **Z**) Activitiy test resault against *to* P.*aeroginosa* when the material contain %10 boron

C: Negative Control B: Film+Boric acid D: Film+Sodium Pentaborate

P: Film +Disodiumoctaborate

CONCLUSIONS

Overall, this study has shown that the improved materials and surfaces treated with boron compounds along with new monocules are effective on microorganism control. Given the usage of these new materials to provide antimicrobial surfaces at hospitals, the consumption of the disinfectant would be reduced since the growth of microorganisms was diminished.

REFERENCES

1. Anton Y. Peleg, M.B. B.S. M.P. H. and David C. Hooper, M.D. Hospital-Acquired Infections Due to Gram-Negative Bacteria May 13, 2010 N Engl J Med 2010; 362:1804-1813 DOI: 10,1056/NEJMra0904124
2. (WO2018063118) pectın- or gelatın-based antımıcrobıal coatıng

Boron Containing Compounds Promote the Survival and the Maintenance of Pancreatic β-cells

Safa Aydın[1] , Selami Demirci[2] , Ayşegül Doğan[1] , Ezgi Kaşıkcı[3] , Fikrettin Şahin[1]

[1]Department of Genetics and Bioengineering, Faculty of Engineering, Yeditepe University, İstanbul, Turkey (safa.aydin@yeditepe.edu.tr) , (aysegul.dogan@yeditepe.edu.tr) , (fsahin@yeditepe.edu.tr)

[2]National Institute of Health, Bethesda, MD (selami.demirci@nih.gov)

[3]Department of Microbiology & Immunology, Albert Einstein College of Medicine, New York City, USA (ezgi.kasikci@einstein.yu.edu)

ABSTRACT

Diabetes mellitus is one of the most common disease in the world. Diabetic patients must get exogeneous insulin. Pancreas or particularly islet transplantations may be performed for decreasing insulin dependency of diabetic patients. Foreign materials can be used to maintain the β-cells or promote insulin release. In this research, two distinct boron containing compounds (sodium pentaborate pentahydrate-NaB and boric acid-BA) were explored for their effect on β-cells in terms of pro-apoptotic and anti-apoptotic markers, genes relevant to insulin production mechanism and insulin secretion *in vitro*. The results revealed that boron containing compounds did not cause apoptosis. Conversaly, they boosted the viability of β-cells, antioxidant enzyme activities and gene expressions related to insulin production. Overall evaluation, data in this research revealed that boron containing compounds might be promising therapeutic agents for type I diabetes. However, further analysis are definitely needed to clarify exact mechanisms of boron containing compounds.

INTRODUCTION

Diabetes mellitus is described by hyperglisemia arised from deficiency in insulin release, effect or both (Association 2017). There are two main types of diabetes such as type 1 and type 2. Deterioration of insulin producing β-cells is defined as type 1 diabetes. Destruction rate of β-cells in patients with type 1 diabetes is 70-90%(Chen, Xie et al. 2013). Oxidative stress shown in type 1 diabetes is described as the formation of Reactive Nitrogen Species (RNS) and Reactive Oxygen Species (ROS)(Turko, Marcondes et al. 2001, Maritim, Sanders et al. 2003). ROS playing a vital role in the pathogenesis of β-cells harm proteins, lipids and DNA. Stress sensitive pathways are also triggered by ROS(Lenzen 2017). Also, different tissues under diabetic conditions produce ROS(Dandona,

Thusu et al. 1996, Baynes and Thorpe 1999). Oxidative stress provokes β-cell dysfunction. Moreover, these cells are very sensitive to oxidative stress due to the low expression of antioxidant enzymes such as catalase (CAT), glutathione peroxidase (GPx) and superoxide dismutase (SOD)(Lenzen, Drinkgern et al. 1996, Tiedge, Lortz et al. 1997, Tonooka, Oseid et al. 2007).

Blood sugar level of diabetic patient is regulated by exogenous insulin injection. Foreign substances are also used to enhance the viability of β-cells, insulin release and antioxidant enzyme activity. In this respect, boron can be a significant alternative due to its unique properties. Physical features of boron are metal and nonmetal(Power and Woods 1997). Boron forms complicated structures with organic molecules having hydroxyl groups(Samman, Naghii et al. 1998). Boron plays important roles for plants. Studies demonstrated that boron is crucial for human health as well. Boric acid, a boron derivative, increases mineralization and the expression of bone-related proteins(Hakki, Bozkurt et al. 2010). It was demonstrated that boron affects hormone function and carbohydrate metabolism(Nielsen 1990, Howe 1998). Importantly, boron treatment elevates antioxidant enzyme activity(Türkez, Geyikoğlu et al. 2007). Calcium and magnesium metabolism is highly connected with boron(Hunt 1989). The expression levels of IL-1β, nitric oxide (NO) and IL-6, which induce apoptosis of β-cells, were decreased by boron treatment(Hunt 1998). Boron also has crucial roles in the regulation of enzymes involved in insulin release, immune system and energy metabolism(Hunt 1998).

It was demonstrated that boron has important roles in the main problems of type 1 diabetes such as cell viability, antioxidant enzyme and insulin release. In the current study, the effect of boron containing compounds on pancreatic β-cells in hypoxic conditions was investigated for the first time.

METHODS

Preparation of Boron Solutions

Sodium Pentaborate (NaB), supplied by National Boron Research Institute-BOREN (Ankara, Turkey), and boric acid (BA) (#10043-35-3, Bio Basic Inc., Canada) were dissolved in DMEM (Dulbecco's modified Eagle's medium) (#41966-029, Invitrogen, UK). Final concentration, which was 10mg/ml, filtered by using 0.22 µm filter (#99722, TPP, Switzerland). Afterwards, it was diluted in DMEM for further *in vitro* studies.

Cell Viability Assay

Normoxia

Pancreatic Beta-TC-6 cell line (β-TC-6, ATCC-CRL 11506) was bought from ATCC (Rockville, MD) and cultured as defined in the literature(Venieratos, Drossopoulou et al. 2010). To evaluate the effect of boron containing compounds on the cell viability, β-cells were seeded onto 96-well plate (#CLS6509, Corning Plasticware, Corning, NY) at a concentration of 8×10^4 cells/well and cultured for two days in a moisturized incubator at 37 °C and five % CO_2 to achieve a density of 70%. Different concentrations of NaB and BA (625µg/ml, 312.5µg/ml, 156.25µg/ml, 78.1µg/ml, 39.06µg/ml, 19.5µg/ml, 9.76µg/ml, 4.88µg/ml, 2.44µg/ml, 1.22µg/ml and 600ng/ml) were prepared and culture media was changed with new media containing aforementioned concentrations of BA and NaB. 20 % of dimethyl sulfoxide (DMSO, #D4540, Sigma-Aldrich, USA) was used as positive control. The cell viability was evaluated by 3-(4,5-dimethyl-thiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxy-phenyl)-2-(4-sulfo-phenyl)-2H-tetrazolium (MTS) assay (#G3582, CellTiter96 Aqueous One Solution; Promega, Southampton, UK). Complete growth medium was exchanged by fresh one containing 10% MTS was added into the wells and cell viability for 24, 48 and 72 hours was measured. Absorbance was qualified by using an ELISA plate reader (Biotek, Winooski, VT) at 490nm.

Hypoxia

The effect of optimum concentration of NaB and BA was investigated in hypoxic conditions. At first, β-TC-6 cells were seeded onto 96-well plate at a density of 8×10^4 cells/well and incubated for 48h in a humidified chamber at 37 °C, five % CO_2 and 21 % O_2 (normoxic conditions. After two days, medium in each well was exchanged with condition medium containing 19,5 µg/ml of NaB and BA and cells were incubated in hypoxic conditions (37 °C in a humidified, five % CO_2 and one % O_2 atmosphere) for two days. Positive control was growth media containig 20 % DMSO. Cell viability for 2 days was evaluated by adding complete medium with 10 % MTS reagent into the all wells. Cells were kept in hypoxic incubator for two hours. Absorbance was measured at 490nm by an ELISA plate reader.

Quantitative Real-time PCR (RT-PCR) Assay

Total RNA isolation from boron containing compounds treated and untreated cells was performed by using High Pure RNA Isolation Kit (#11828665001, Roche, USA). Complementary DNA (cDNA) was done by High Fidelity cDNA synthesis kit (#05081955001, Roche, USA). SYBR Green approach for reverse transcription polymerase chain reaction (RT-PCR) was selected to detect mRNA levels of the target genes. Primers (10pmol for each), cDNA (800ng), dH_2O and Maxima™ SYBR Green

qPCR Master Mix (2×) (#K0221, Fermentas, USA) were mixed in 20µl final volume. Results were normalized by housekeeping β-actin gene. RT-PCR analyses were administrated by CFX96 RT-PCR system (Bio-Rad, Hercules, CA).

Insulin Secretion

4×10^5 cells/well pancreatic β-TC-6 cells were seeded onto 6-well plate and incubated for 48h in normoxic conditions. Growth media of β-TC-6 cells was replace with new one containing optimum concentration of NaB and BA and the cells were incubated in hypoxic conditions. Insulin level in growth media was measured by applying an ELISA kit (#EZRMI-13K, Rat/Mouse Insulin 96-Well Plate Assay Kit, Millipore, MA, USA) in 24th and 48th hours.

Statistical Analysis

One-way analysis of variance (ANOVA) followed by Tukey's post hoc test was done for multiple comparisons of data using GraphPad Prism statistical software 5.0 (GraphPad Software, La Jolla, CA, USA). P values less than 0.05 were accepted as significant.

RESULTS

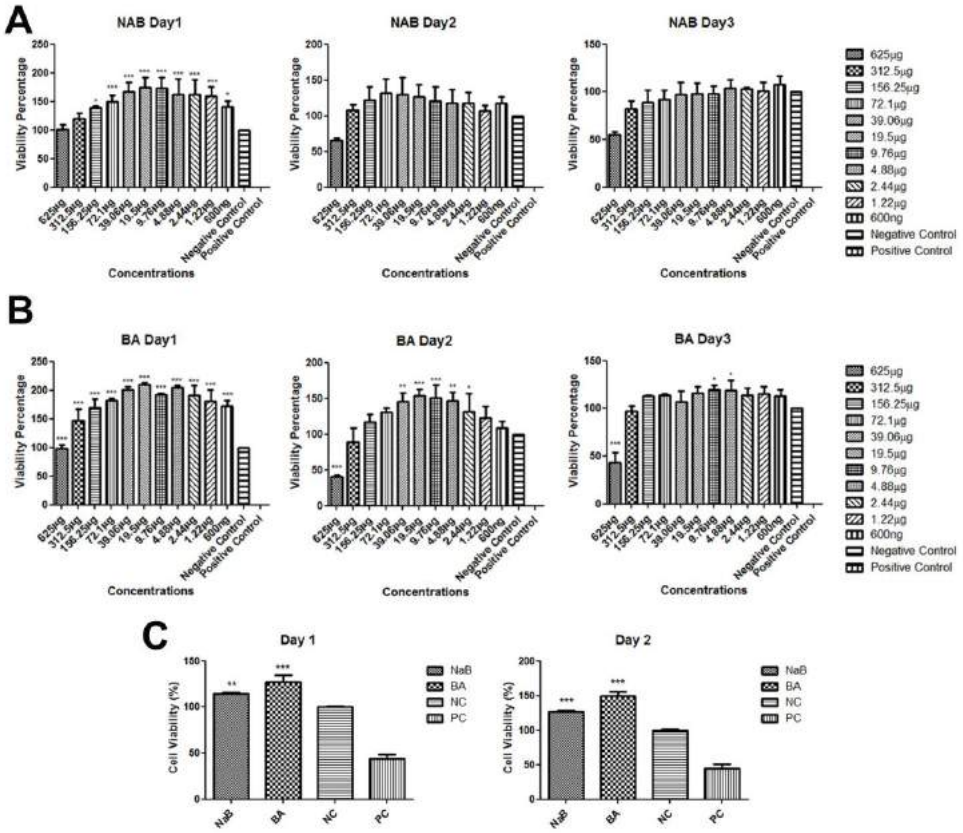


Figure 1: The effect of boron compounds on the cell viability of β-TC-6 cells. A: NaB in normoxic conditions, B: BA in normoxic conditions, C: Optimum dose of boron compounds on the cell viability of β-TC-6 cells in hypoxic conditions

Different concentrations of boron containing compounds were tested on the cell viability of β-cells. The results revealed that the most increase in the cell viability was obtained from 19.5µg/ml of BA and NaB for 24h and 48h in normoxic conditions (Fig 1 A and B). This concentration was determined for further experiments *in vitro*. Aferomentioned concentration of NaB and BA was also tried for the cell viability of β-cells in hypoxic conditions. As seen in Fig 1 C, 19,5µg/ml of BA and NaB provide the most increase in the cell viability of β-cells in hypoxic conditions.

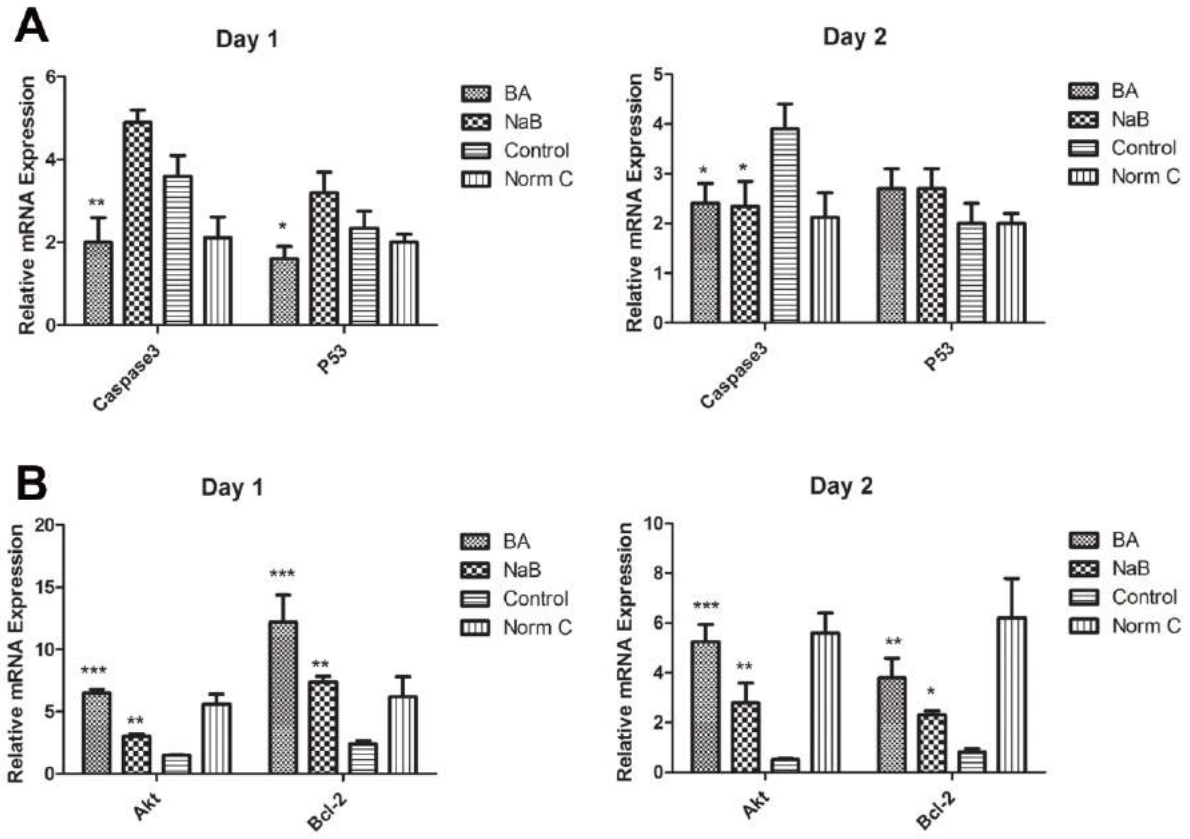


Figure 2: The effect of optimum boron concentration on the expressin of pro-apoptotic and anti-apoptotic genes. A: Caspase 3 and p53 B: Akt and Bcl-2

To understand molecular mechanism of boron containing compounds on apoptosis of β-cells, the expression level of anti and pro-apoptotic markers were evaluated by RT-PCR analysis. Reduction in the expression of Caspase3 and p53 was obtained. But, the level of p53 gene expression in NaB-treated β-TC-6 cells was higher compared to control gruop at day one and two. There are two types of pathways which are p53-dependent and p53-indepedent pathways. This might be the reason why β-cells did not g oto apoptosis. In addition, anti-apoptotic genes such as B-cell lymphoma 2 (Bcl-2) and serine/threonine-specific protein kinase (Akt) were checked by RT-PCR. Our results indicated that the treatment of aferomentioned concentration of NaB and BA enhanced the expression level of Akt and Bcl-2 genes at day 1 and day 2.

CONCLUSION

This study is the first one evaluating the effect of NaB and BA on β-TC-6 cells. Our results revealed that boron containing compounds increased in the cell viability in normoxic and hypoxic conditions. In addition, NaB and BA decreased Caspase3 and p53 gene expression while they increase Bcl-2 and Akt gene expression. Moreover, optimum concentration of BA and NaB treatment increased insulin level in growth medium.

Overall data suggest that NaB and BA powerfully assure a new treatment option to protect the β-cells from the death coming from hypoxic conditions. But, additional experiments have to be performed to evaluate signaling pathways, which boron is involved.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by Yeditepe University (Turkey).

REFERENCES

Association, A. D. (2017). "2. Classification and diagnosis of diabetes." Diabetes care **40**(Supplement 1): S11-S24.
Baynes, J. W. and S. R. Thorpe (1999). "Role of oxidative stress in diabetic complications: a new perspective on an old paradigm." Diabetes **48**(1): 1-9.
Chen, W., A. Xie and L. Chan (2013). "Mechanistic basis of immunotherapies for type 1 diabetes mellitus." Translational Research **161**(4): 217-229.
Dandona, P., K. Thusu, S. Cook, B. Snyder, J. Makowski, D. Armstrong and T. Nicotera (1996). "Oxidative damage to DNA in diabetes mellitus." The Lancet **347**(8999): 444-445.
Hakki, S. S., B. S. Bozkurt and E. E. Hakki (2010). "Boron regulates mineralized tissue-associated proteins in osteoblasts (MC3T3-E1)." Journal of Trace Elements in Medicine and Biology **24**(4): 243-250.
Howe, P. D. (1998). "A review of boron effects in the environment." Biological trace element research **66**(1-3): 153-166.
Hunt, C. D. (1989). "Dietary boron modified the effects of magnesium and molybdenum on mineral metabolism in the cholecalciferol-deficient chick." Biological trace element research **22**(2): 201.
Hunt, C. D. (1998). "Regulation of enzymatic activity." Biological trace element research **66**(1-3): 205-225.
Lenzen, S. (2017). "Chemistry and biology of reactive species with special reference to the antioxidative defence status in pancreatic β-cells." Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects **1861**(8): 1929-1942.
Lenzen, S., J. Drinkgern and M. Tiedge (1996). "Low antioxidant enzyme gene expression in pancreatic islets compared with various other mouse tissues." Free Radical Biology and Medicine **20**(3): 463-466.
Maritim, A., a. Sanders and J. Watkins Iii (2003). "Diabetes, oxidative stress, and antioxidants: a review." Journal of biochemical and molecular toxicology **17**(1): 24-38.
Nielsen, F. H. (1990). "Studies on the relationship between boron and magnesium which possibly affects the formation and maintenance of bones [electronic resource]." Magnesium and trace elements **9**(2): 61.
Power, P. P. and W. G. Woods (1997). "The chemistry of boron and its speciation in plants." Plant and Soil **193**(1-2): 1-13.
Samman, S., M. Naghii, P. L. Wall and A. Verus (1998). "The nutritional and metabolic effects of boron in humans and animals." Biological trace element research **66**(1-3): 227-235.

Tiedge, M., S. Lortz, J. Drinkgern and S. Lenzen (1997). "Relation between antioxidant enzyme gene expression and antioxidative defense status of insulin-producing cells." Diabetes **46**(11): 1733-1742.
Tonooka, N., E. Oseid, H. Zhou, J. S. Harmon and R. P. Robertson (2007). "Glutathione peroxidase protein expression and activity in human islets isolated for transplantation." Clinical transplantation **21**(6): 767-772.
Turko, I. V., S. Marcondes and F. Murad (2001). "Diabetes-associated nitration of tyrosine and inactivation of succinyl-CoA: 3-oxoacid CoA-transferase." American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology **281**(6): H2289-H2294.
Türkez, H., F. Geyikoğlu, A. Tatar, S. Keleş and A. Özkan (2007). "Effects of some boron compounds on peripheral human blood." Zeitschrift für Naturforschung C **62**(11-12): 889-896.
Venieratos, P. D., G. I. Drossopoulou, K. D. Kapodistria, E. C. Tsilibary and P. V. Kitsiou (2010). "High glucose induces suppression of insulin signalling and apoptosis via upregulation of endogenous IL-1β and suppressor of cytokine signalling-1 in mouse pancreatic beta cells." Cellular signalling **22**(5): 791-800.

Tarımda Bor Uygulamaları

Boron in Agricultural Applications

Tokat Kazova Topraklarında Borun Kimyasal Fraksiyonları ve Bu Fraksiyonlar ile Toprak Özellikleri Arasındaki İlişkiler

Alper Akın[1]

[1]Gübretaş Ar-Ge Merkezi / Kocaeli (aakin@gubretas.com.tr)

ÖZET

Bu çalışmada, Tokat Kazova'dan alınan toprak örneklerinde, bor fraksiyonları ve bu fraksiyonlar ile toprakların fizikokimyasal özellikleri arasındaki ilişkiler incelenmiştir. Ovanın 20 farklı noktasından alınan örneklerde, çeşitli fiziksel ve kimyasal analizler ve ardışık olarak bor ekstraksiyonu yapılmıştır. Topraklardaki bor fraksiyonları; kolay çözünebilir bor, spesifik olarak adsorbe olmuş bor, oksitlere bağlı bor, organik bileşiklere bağlı bor ve residüyal bor olarak belirlenmiş ve tüm bu fraksiyonların toplamı ise toplam bor olarak hesaplanmıştır. Farklı ekstraksiyon çözeltileriyle, ardışık olarak ekstrakte edilerek belirlenen bor fraksiyonlarından, kolay çözünebilir bor ve spesifik olarak adsorbe olmuş bor fraksiyonları ile toprak pH'sı arasında önemli pozitif ilişkiler bulunurken, oksitlere bağlı bor fraksiyonu ile toprakların kireç kapsamları arasında önemli negatif ilişki bulunmuştur. Organik bileşiklere bağlı bor fraksiyonu ile toprakların organik madde içerikleri, kil içerikleri, elektriksel iletkenlikleri, katyon değişim kapasiteleri ve amonyum oksalatta ekstrakte edilen demir içerikleri arasında önemli pozitif bir korelasyon, toprakların kum içerikleri arasında ise önemli negatif bir korelasyon görülmüştür. Residüyal bor fraksiyonu ile amonyum oksalatta ekstrakte edilen mangan içerikleri arasında ise önemli pozitif bir ilişki belirlenmiştir. Araştırma topraklarının toplam bor fraksiyonu ile residüyal bor fraksiyonu arasında ve amonyum oksalatta ekstrakte edilen mangan içerikleri arasında önemli bir pozitif ilişki bulunmuştur. Topraklarda farklı bor fraksiyonlarını toprak değişkenleri kullanılarak tahmin edebilmek için yapılan regresyon analizlerinde spesifik olarak adsorbe olmuş bor, oksitlere bağlı bor, organik bileşiklere bağlı bor fraksiyonlarının yüksek, residüyal bor ve kolay çözünebilir bor fraksiyonlarının ise düşük bir olasılıkla tahmin edilebileceği saptanmıştır.

ABSTRACT

In this study, chemical fractionation methods of boron and the relationships between these fractions and physico-chemical properties of soils were evaluated. Several physical and chemical characteristics and sequential boron extractions of soil samples taken from 20 different locations in Kazova plain, Tokat were determined. The boron fractions have been determined with different extraction solutions by sequential boron extraction methods as readily soluble boron, specifically adsorbed boron, oxides bound boron, organically bound boron, residual boron and the sum of the fractions calculated as total boron. Significant positive relationships were obtained between soil pH and readily soluble boron and specifically adsorbed boron fractions. Whereas, negative relationships were found between oxides bound boron and calcium carbonate content of soils. The organically bound boron has also positive correlations with the organic matter content, calcium carbonate content, electrical conductivity, cation exchange capacity and ammonium oxalate extracted iron content of soils. However, negative correlation occurred with sand content of soil. Significant positive correlations were determined between residual boron and ammonium oxalate extracted manganese content. Total boron fraction of soils studied has positive correlation with residual boron and ammonium oxalate extracted manganese. The results of stepwise regression technique conducted between boron fractions and soil characteristics revealed that specifically adsorbed boron, oxides bound boron, and organically bound boron were successfully predicted. However, reliable predictions of residual boron and readily soluble boron by stepwise regression were not possible.

GİRİŞ

Bor bitki gelişimi açısından gerekli elementlerden birisidir ve toprak yönetimi açısından dikkatle izlenmesi gereken bir iz elementtir. Optimum bitki gelişimi için küçük miktarlarda gereklidir ve fazlalığında toksiteye neden olabilmektedir. Hem noksanlığı hem de toksitesi yönüyle bitkisel üretimde sorun olan borun, tarım topraklarındaki fazlalığı veya noksanlığı bitkilerde beslenme bozukluklarının ortaya çıkmasına, verim ve kalitenin azalmasına neden olmaktadır.

Toprak çözeltisinde bor, pH'ya bağlı olarak borik asit (H_3BO_3) ve borat anyonları $B(OH)_4^-$ formunda bulunur. Bitkiler tarafından hem aktif hem de pasif absorpsiyon yoluyla alınmaktadır. Genelde pasif absorpsiyon yolu ile borik asit (H_3BO_3), az da olsa aktif absorpsiyon ile de borat $B(OH)_4^-$ anyonu şeklinde alındığı düşünülmektedir (Marschner, 1995; Kacar ve Katkat, 1998). Yağışlı bölgelerde oluşan asit reaksiyonlu ve aşırı bor yıkanmasına uğramış topraklar, organik maddece fakir, kumlu topraklar ve pH'sı yüksek topraklar bor noksanlığı yönünden risklidir. Topraklarda en çok bilinen bor minerali, ayrışmaya karşı dirençli olması sebebiyle, topraktaki çözünebilir bor miktarı üzerine pek etkisi olmayan florlu borosilikat ve turmalindir (Evans ve Sparks, 1983).

Harmankaya ve Gezgin (2005), Konya ovası topraklarında bor fraksiyonlarının belirlenmesi konusunda yaptıkları çalışmada, bölge topraklarının toplam bor içeriğinin 41,4–398,7 $mgkg^{-1}$ arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Ayrıca bor fraksiyonları ile toprakların EC ve Na değerleri arasında önemli ilişkilerin olduğunu rapor etmişlerdir. Saltalı ve ark. (2005), farklı karakteristiklere sahip topraklarda yaptıkları çalışmada, toprakların maksimum bor adsorpsiyon kapasitelerinin kil, kireç ve pH değerleri ile önemli pozitif ilişkisinin olduğunu bildirmişlerdir.

Toprakta borun elverişliliğini ve bitkilerce alımını etkileyen faktörler; toprak reaksiyonu, toprak tekstürü, toprağın nem içeriği, toprağın organik madde içeriği, topraktaki Fe ve Al oksitler, kil mineralleri ve toprağın kalsiyum karbonat içeriğidir (Kubota ve ark., 1949).

Toprakta bor yarayışlılığı üzerine en etkili faktör, toprak pH'sıdır. Topraklarda bor adsorpsiyonu toprak pH'sı düştükçe azalır ve pH yükseldikçe artar. Toprak çözeltisinin pH'sının artışına bağlı olarak bitkilerin bor alımı azalmaktadır. Topraklarda bor adsorpsiyonu toprak pH'sının 7–9 arasında olduğu durumlarda en yüksek seviyede iken, bu pH aralığı dışında azalmaktadır (Goldberg, 1997).

Toprak sıcaklığının artması da bor adsorpsiyonunu artırır. Bu açıdan, toprak nemi ile sıcaklık arasında yakın ilişki mevcuttur (Goldberg, 1997). Toprağın nem içeriğindeki azalış kil minerallerinin bor adsorpsiyonunu arttırmaktadır (Keren ve Mezuman, 1981).

Toprakta organik madde miktarı arttıkça, çözünebilinen bor miktarı da buna bağlı olarak artmaktadır (Parks ve White, 1952). Ağırlık esasına göre, toprak organik maddesi, mineral toprak bileşenlerine göre daha yüksek oranda bor adsorbe eder. Topraklarda zamanla bitkiler tarafından alınabilir duruma geçen borun önemli bir kısmı, toprak organik maddesine bağlıdır ve bor daha çok organik maddenin fonksiyonel gruplarından karboksile bağlanarak muhafaza edilmektedir. Söz konusu organik fonksiyonel gruplara bağlı bor bitkilerin kullanabileceği önemli bor rezervini oluşturmaktadır (Bingham ve ark., 1971).

Toprakların kalsiyum karbonat içeriği, bor adsorpsiyonunda önemlidir. Bor adsorpsiyonu, kalsiyum karbonat içeriği yüksek olan topraklarda daha fazla görülmektedir (Elrashidi ve O'Connor, 1982). Topraklarda kalsiyum karbonatlar tarafından bor adsorpsiyonunun karbonat grupları ile borat iyonlarının değişim mekanizması ile gerçekleştiği düşünülmektedir (Goldberg, 1997).

Kubota ve ark. (1949), toprak tekstürü ile yarayışlı B miktarı arasında yakın bir ilişki olduğunu, genel olarak kaba tekstürlü, iyi drene olan, kumlu toprakların yarayışlı B yönünden yoksul olduğunu ve bor noksanlığının genellikle kumlu topraklarda yetiştirilen bitkilerde görüldüğünü rapor etmişlerdir.

Demir ve alüminyum oksitler bor adsorpsiyonunda önemli bir rol oynarlar. Bor adsorpsiyonu ile toprakların alüminyum oksit içerikleri arasında önemli düzeyde anlamlı bir ilişki bulunmaktadır

(Bingham ve ark., 1971). Alüminyum ve demir oksit mineralleri tarafından bor adsorpsiyonunda, yüzey OH^- grupları ile ligant değişim mekanizmasının etkili olduğu düşünülmektedir (Sims ve Bingham, 1968).

Tarımsal ve çevresel açıdan boru değerlendirmek için, farklı toprak bileşenlerindeki dağılımının bilinmesi, borun topraklardaki kimyasını ve bu fraksiyonların bitki alımına potansiyel katkısını anlamak açısından bir temel oluşturur (Datta ve ark., 2002). Topraklardaki bor fraksiyonları, toprak çözeltisinde bağımsız iyonize olmamış ve toprak partikülleri tarafından kolloid yüzeylerde zayıfça tutulan kolay çözünebilir bor, değişken yüklü minerallerin yüzeylerinde kovalent bağ ile tutulan spesifik olarak adsorbe olmuş bor, izomorfik yer değiştirmeyle Fe, Al ve Mn oksit ve oksihidroksitlerin strüktürel bölümlerinde tutulan oksitlere bağlı bor, hümik maddeler gibi organik bileşiklerde tutulan organik bileşiklere bağlı bor ve topraklarda turmalin gibi primer minerallerin veya kalomanit gibi sekonder minerallerin yapısında bulunan residüyal bor olarak sınıflandırılmıştır (Hou ve ark., 1996).

Hou ve ark. (1996), topraklardaki borun kimyasal fraksiyonlarına ayrılabilirliğini test etmek amacıyla yaptıkları çalışmada, geliştirilen kimyasal fraksiyon yöntemini test etmişler ve belirledikleri yöntemlerin mineral ve sentetik topraklar için doğru ve uygulanabilir olduğunu bildirmişlerdir. Toprak ve sedimentlerdeki iz elementlerin büyük çoğunluğu için kullanılan kimyasal olarak fraksiyonlarına ayırma metodu, Tessier ve ark. (1979), tarafından geliştirilen yöntemden uyarlanılarak kullanılmaktadır.

Ardışık ekstraksiyon yöntemi, farklı bor fraksiyonlarının bitki alımına potansiyel katkısını anlamak açısından bir temel oluşturur (Raza ve ark., 2002). Ardışık ekstraksiyon yöntemine, önce en az etkili ekstraksiyon çözeltisi ile başlanır ve genellikle daha düşük pH değerlerine sahip ekstraksiyon çözeltileri ile ardışık olarak devam edilir (Hou ve ark., 1996).

Bor, temel fonksiyonları hala tartışılan, en az anlaşılabilmiş bitki besin elementlerinden birisidir. Bitki bünyesinde borun, hücre duvarı yapısında ve duvar sentezinde, hücre bölünmesi, uzaması ve nükleik asit metabolizmasında, lignin oluşumunda, solunumda, hormon (auxin /indol asetik asit) metabolizmasında, gametlerin oluşumu, döllenmenin artırılması, çiçek sterilitesinin azaltılmasında etkileri olduğu bilinmektedir. (Marschner, 1995).

Hem noksanlığı hem de toksitesi yönüyle bitkisel üretimde sorun olan B'un tarım topraklarındaki noksanlığı veya fazlalığı bitkilerde beslenme bozukluklarının ortaya çıkmasına verim ve kalitenin azalmasına neden olmaktadır. Bitkiler için mutlak gerekli olan bu elementin çok az bir kısmı topraklarda alınabilir formda bulunurken, diğer kısmı toprak bileşenlerine adsorbe olarak çok az çözünebilir veya çözünemez bileşikler oluşturmaktadır.

Bor noksanlığında ortaya çıkan en tipik araz bitkilerde büyüme noktalarının ölmeleri, yapraklarda renk değişimleri ve bitkide gelişmenin çok zayıflamasıdır. Borun bitki bünyesindeki hareketi çok az olduğundan yaşlı kısımlardan genç ve yeni gelişmekte olan kısımlara hareket edemez ve bor noksanlığı ilk olarak genç kısımlarda ortaya çıkar.

Borun eksikliği gibi fazlalığı da bitki gelişimini olumsuz etkiler. Bor fazlalığında, yaşlı yapraklarda yaprak uçları sararır ve nekrozlar oluşur. Bor toksitesi daha çok, kurak ve yarı kurak yöre topraklarında görülmekle birlikte bor içerikleri yüksek sulama sularının kullanılması da bor toksitesine neden olur.

Bu çalışma, tarımsal ve çevresel açıdan topraktaki borun kimyasal olarak fraksiyonlarına ayrılması ve yorumlanmasıyla topraklarda bor dinamiği, yönetimi ve izlenebilirliği hakkında bilgiler vermesi bakımından önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, Tokat Kazova'dan alınan topraklarda borun kimyasal fraksiyonlamasını belirlemek ve bu fraksiyonların bazı toprak özellikleri ile arasındaki ilişkileri ortaya koymaktır.

YÖNTEMLER

Günal ve ark. (2008), tarafından Kazova'da yürütülen bir Tübitak projesi kapsamında ovaya ait toprak veri tabanı hazırlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan toprak örneklerinin seçiminde farklı toprak tekstürü sınıflarını ve arazide yer alan farklı ana materyalleri temsil edecek şekilde ovanın değişik yerlerinden, 0-30 cm derinliğinden 20 adet toprak örneği alınmıştır.

Toprak pH'sı, Grewelling ve Peach (1960), tarafından bildirildiği şekilde, cam elektrotlu Backman pH metresiyle, 1/2,5 toprak-su çözeltisinde ve EC, Richards (1954), tarafından bildirildiği şekilde, 1/2,5 toprak-su çözeltisinde belirlenmiştir. Kireç analizleri, Hızalan ve Ünal (1966), tarafından bildirildiği şekilde, Scheibler Kalsimetresi ile yapılmıştır. Toprak tekstürü, Bouyoucus (1952), tarafından bildirildiği şekilde, hidrometre yöntemi ile belirlenmiştir. Organik Madde, Jackson (1962), tarafından bildirildiği şekilde, Walkley-Black metodu ile ve azot analizleri, Bremmer (1965), tarafından açıklandığı şekilde Kjeldahl yöntemine göre belirlenmiştir. Yarayışlı fosfor, Olsen ve ark. (1954), tarafından bildirildiği şekilde yapılmıştır. Değişebilir Katyonlar (Ca, Mg, K ve Na), Pratt (1965), tarafından bildirdiği şekilde 1 N amonyum asetat ile ekstrakte edilerek, ICP cihazı ile belirlenmiştir. Katyon değişim kapasitesi ise Chapman ve Pratt (1961), tarafından bildirildiği şekilde 1.0 N sodyum asetat ile doyurulmasından sonra sodyum fazlası % 95'lik etil alkol ile yıkanmış ve toprak tarafından tutulan sodyum 1.0 N amonyum asetat (pH=7.0) ile ekstrakte edilerek fleymfotometrede belirlenmiştir. Ekstrakte edilebilir Fe, Al ve Mn 0,2 M NH4-Oksalat (pH 3,25) ile (Data ve ark., 2002), Zn ve Cu ise 0,005 M DTPA çözeltisi ile ekstrakte edilerek (Lindsay ve Norvell, 1978), çözeltideki elementler ICP cihazında analiz edilmiştir.

Borun ardışık ekstraksiyonu için her bir topraktan alınan 5 gr örnek ile analize başlanmış ve bütün bor fraksiyonları bu örneklerden ardışık olarak yürütülmüştür. Önce kolay çözünebilir bor fraksiyonunu belirlenmesi için, Hou ve ark. (1996), tarafından bildirildiği şekilde, 50 ml'lik polietilen santrifüj tüplerine alınan örnekler, 10 ml 0,01 M $CaCl_2$ çözeltisi ile 16 saat çalkalanmış ve daha sonra 10,000 rpm'de 30 dakika santrifüjlenerek elde edilen berrak kısım Whatman 42 süzgeç kağıdından süzülmüş ve ICP'de B miktarı belirlemeye hazır hale getirilmiştir.

Santrifüj tüplerinde kalan örnek kısmı ile spesifik olarak adsorbe olmuş bor fraksiyonunun belirlenmesi işlemine geçilmiştir. Bunun için, Hou ve ark. (1996), tarafından bildirildiği şekilde, santrifüj tüplerinin içinde kalan örneklerin üzerine 10 ml 0,05 M KH_2PO_4 çözeltisi ilave edilerek 1 saat çalkalanıp ve santrifüjlendikten sonra elde edilen berrak kısım Whatman 42 süzgeç kağıdından süzülmüş ve ICP'de belirlemeye hazır hale getirilmiştir.

Tüplerde kalan toprak örneklerinin üzerine, oksitlere bağlı bor fraksiyonunun belirlenmesi için; Hou ve ark. (1996), tarafından bildirildiği şekilde, 20'şer ml 0,2 M asidik NH_4-oksalat çözeltisi ilave edilerek 4 saat çalkalanmış ve yukarıda anlatılan santrifüjleme ve süzme işlemleri yapılmıştır.

Organik bileşiklere bağlı bor fraksiyonunun belirlenmesi için, oksitlere bağlı bor fraksiyonunun belirlenmesi işleminden geriye kalan örneklerin üzerine Hou ve ark. (1996), tarafından bildirildiği şekilde, 3'er ml 0,02 M HNO_3 ve 5'er ml % 30'luk H_2O_2 çözeltisi ilave edilmiş, 85˚C'ye ayarlı sıcak su banyosunda 2 saat süreyle ve belirli aralıklarla çalkalanarak ısıtılmıştır. Daha sonra tekrar 3'er ml % 30'luk H_2O_2 çözeltisi ilave edilmiş ve 85˚C'ye ayarlı sıcak su banyosunda 3 saat süreyle tekrar ısıtılmıştır. Soğuduktan sonra üzerlerine 5'er ml 3,2 M amonyum asetat eklenmiş ve saf suyla 20 ml'ye seyreltilerek, 30 dakika çalkalandıktan sonra santrifüjlenerek, berrak kısım Whatman 42 süzgeç kağıdından süzülmüş ve ICP cihaz okumaları için hazır hale getirilmiştir.

Residüyal bor fraksiyonunun belirlenmesi için, bir önceki fraksiyondan kalan toprak örnekleri teflon beherlere alınmış ve Shuman (1985), tarafından bildirildiği şekilde, üzerlerine 1:4:5 oranında hazırlanan HNO_3+HF+HCl çözeltisinden 5'er ml ilave edilmiştir. 140˚C'ye ayarlı hotplate üzerinde, hacimler 1-2 ml kalıncaya kadar ısıtılmış ve 5'er ml daha aynı ekstraksiyon çözeltisinden ilave edilerek işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra üzerlerine 10'ar ml $AlCl_3$ eklenerek 60˚C'ye ayarlı su banyosunda 5 dakika ısıtılmıştır. Soğumaya bırakılan süspansiyonlar Whatman 42 süzgeç kağıdından

süzülerek 50 ml'lik polietilen balonjojelere alınmış, hacimler 50 ml'ye tamamlanmış ve ICP'de belirlemeye hazır hale getirilmiştir.

Toprakların fraksiyonlara ayrılmasıyla elde edilen veriler ile toprak özellikleri arasındaki ilişkileri değerlendirmek için korelasyon analizi, toprak özelliklerinin bor fraksiyonlarına olan etkisini ve değişkenler arasındaki interaksiyonları belirlemek için stepwise regresyon analizleri yapılmıştır. Topraklardaki farklı bor fraksiyonlarını en iyi şekilde tahmin edebilecek regresyon modelini seçebilmek için maksimum determinasyon katsayısı (R2) ve en yüksek olasılık seviyesi (P) kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Alınan toprak örneklerinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin minimum, maksimum ve ortalama değerleri Tablo 1. ve Tablo 2.'de verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, toprak pH'sı 7,8 ile 8,4 arasında değişmiştir. Toprakların elektriksel iletkenlikleri 0,27 dS/m ile 0,57 dS/m aralığında bir değişim göstermiştir. Alınan toprak örneklerinin kireç içerikleri, %3,9 – 22,6 arasında bulunmuştur. Toprak organik maddeleri %1,4 – 3,5 arasındadır. Araştırma topraklarının katyon değişim kapasiteleri ise 28 – 51 meq/100 gr arasında değişmiştir.

Yapılan analizler sonucunda, toprakların azot içerikleri %0,07 – 0,20 arasında değişmiştir. Toprakların yarayışlı fosfor içerikleri 4,6 – 38,3 $mgkg^{-1}$ arasındadır. Toprakların değişebilir Ca içerikleri 4766 – 7303 $mgkg^{-1}$ arasında, değişebilir Mg içerikleri ise 276 – 1532 $mgkg^{-1}$ arasında bir değişim göstermiştir. Toprak örneklerinin değişebilir K içerikleri 93 - 467 $mgkg^{-1}$ arasında ve değişebilir Na içerikleri ise 91 – 740 $mgkg^{-1}$ arasında değişmektedir. Topraklardaki NH4-oksalat'da ekstrakte edilen Fe içerikleri 1074 – 3369 $mgkg^{-1}$ aralığında, Mn içerikleri ise 336 – 1140 $mgkg^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Topraklardaki DTPA'da ekstrakte edilen Zn 0,22 – 1,59 $mgkg^{-1}$ arasında, Cu içerikleri ise 2,4 – 13,5 $mgkg^{-1}$' arasındadır.

Tablo 1. Toprak örneklerinin bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçlarının minimum, maksimum ve ortalama değerleri

Toprak No	Kum	Kil	Silt	pH	EC	Kireç	Org.M.	KDK
	%	%	%	(1:2,5)	dS/m	%	%	meq/100gr
Min.	18	21	25	7,8	0,27	3,9	1,4	28
Maks.	46	45	43	8,4	0,57	22,6	3,5	51
Ort.	32	34	34	8,1	0,39	10,4	2,0	36

Tablo 2. Toprak örneklerinin bazı element içeriklerinin minimum, maksimum ve ortalama değerleri

Toprak No	Azot	P	Ca	Mg	K	Na	Fe	Zn	Cu	Mn
	%				$mgkg^{-1}$					
Min.	0,07	4,6	4766	276	93	91	1074	0,22	2,4	336
Maks.	0,20	38,3	7303	1532	467	740	3369	1,59	13,5	1140
Ort.	0,12	18,1	5618	784	206	150	2118	0,57	4,44	584

Ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak elde edilen bor fraksiyon içerikleri, Tablo 3.'de verilmiştir. Topraklardaki toplam bor konsantrasyonu 6,68–50,32 $mgkg^{-1}$ arasında değişmiştir. Bulunan toplam bor değerleri, birçok araştırmacı tarafından daha önce yapılan araştırmalarda bildirildiği gibi 2–630 $mgkg^{-1}$ aralığı içindedir (1994; Hou ve ark., 1996; Datta ve ark., 2002).

Tablo 3. Toprakların bor içerikleri

Toprak No	Kolay Çözünür Bor	Spesifik Absorblanmış Bor	Oksitlere Bağlı Bor	Organik Bileşiklere Bağlı Bor	Residüyal Bor	Toplam Bor
			$mgkg^{-1}$			
Min.	0,23	0,35	0,36	0,11	3,31	6,68
Maks.	9,88	2,11	3,47	2,66	47,32	50,32
Ort.	2,11	0,85	1,97	0,54	11,23	16,69

Araştırma topraklarının, büyük ölçüde toprak çözeltisinde bulunan veya toprak parçacıkları tarafından zayıf olarak adsorbe edilen ve bitkilerin en kolay yaralanabildiği bor fraksiyonu olan, kolay çözünebilir bor kapsamı, 0,23–9,88 $mgkg^{-1}$ arasında ve ortalama değer 2,11 $mgkg^{-1}$'dır. Kolay çözünebilir bor, toplam borun ortalama % 12,6'sını oluşturmaktadır. Kacar ve Fox (1967), kimi Türkiye topraklarının bitkiye yarayışlı B kapsamları üzerine yaptıkları çalışmada B miktarlarının 0,74 – 4,55 $mgkg^{-1}$ arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Kolay çözünebilir bor fraksiyonu esas olarak toprak çözeltisindeki boru ve toprak partikülleri tarafından kolloid yüzeylerde zayıfça tutulan (spesifik olarak adsorbe edilmemiş) boru kapsamakta olup, bitkiler için kolayca alınabilir bor olduğuna inanılmaktadır (Hou ve ark., 1996). Bu çalışmada, toprakların kolay çözünebilir bor fraksiyonu ile toprak pH'sı arasında önemli ($P<0,05$) pozitif bir ilişki bulunmuştur. Datta ve ark. (2002), toprak pH'sı ile kolay çözünebilir bor arasında önemli ($P<0,01$) pozitif ilişki olduğunu bildirmiştir. Goldberg (1997) ve Datta ve ark. (2002), bor adsorpsiyonunun pH'nın 8–9 arasında en fazla olduğunu bildirmişlerdir. Toprak pH'sı kil ve diğer değişken yüklü yüzeylerdeki negatif yüklerin artışına neden olmaktadır (Hingston, 1964). Dolayısıyla yüksek pH'da oluşan değişken yüklere katyonların bağlanması sırasında dengelenemeyen lokalize olmuş pozitif yüklere $B(OH)_3$ ve $B(OH)^-_4$ iyonlarının bağlanması, pH ile kolay çözünebilir bor arasındaki önemli pozitif ilişkiyi açıklamaktadır.

Toprak özellikleri ile KÇ-B fraksiyonları arasında yapılan regresyon analizinde de pH ve kil içerikleri kullanılarak KÇ-B içeriğindeki değişkenliğin % 40 olasılıkla ($P<0,05$) tahmin edilebileceği bulunmuştur.

Araştırma topraklarının, spesifik olarak absorblanmış bor içeriklerinin, 0,35–2,11 $mgkg^{-1}$ aralığında değiştiği ve ortalama değerin ise 0,85 $mgkg^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Bu fraksiyon toplam borun ortalama % 5,1'ini oluşturmaktadır. Spesifik olarak adsorbe edilen B fraksiyonu, toprakların organik-inorganik yüzeylerine ve oksitlere bağlanan boru temsil etmektedir (Keren ve Gast, 1983).

Toprakların kil yüzeyleri üzerlerinde adsorbe edildiği ifade edilen spesifik olarak adsorbe olmuş bor fraksiyonu ile toprak pH'sı arasında önemli ($P<0,01$) pozitif bir ilişki bulunmuştur. Tsalidas ve ark. (1994) da toprak pH'sı ile spesifik olarak adsorbe olmuş bor fraksiyonları arasında, önemli pozitif bir ilişki bulmuşlardır. Çalışma topraklarının pH'sı 7,8- 8,4 arasında değişmektedir. Bu koşullarda bor fraksiyonlarının moleküler ya da borat iyonları formunda ligant değişim ile tutulması ve yüksek pH'ya sahip topraklarda, topraktaki borun Ca-Alüminyum silikatlardaki alüminyum'un yerine geçme olasılığı (Evans ve Sparks, 1983), SPA-B ile pH arasında önemli pozitif ilişkinin çıkmasına neden olabilir.

Farklı toprak özellikleri ile SPA-B fraksiyonları arasında yapılan regresyon analizinde sadece pH kullanılarak SPA-B içeriğindeki değişkenliğin % 41 olasılıkla (P<0,01) tahmin edilebileceği, pH değişkenine kil içeriği, EC ve KDK değerlerinin eklenmesi ile tahmin oranın % 70 (P<0,01), bu değişkenlere kireç içeriğinin de dahil edilmesi ile tahmin oranın % 74'e (P<0,01) yükseldiği belirlenmiştir.

Araştırma topraklarının oksitlere bağlı bor kapsamları, 0,36–3,47 mgkg^{-1} arasında değişmekte, ortalama 1,97 mgkg^{-1} olup ve toplam borun ortalama % 11,8'ini oluşturmaktadır. Bu miktar toplam bor içeriğinin % 11,80'ini oluşturmaktadır. Topraklarda oksitler ve oksihidroksitler ortamın pH'sına göre hem negatif hem de pozitif yüklere sahip olabilmektedir. Xu ve ark. (2001), 13 farklı özelliğe sahip toprakta yaptıkları araştırmada, Fe ve Al oksitlere bağlı borun, toplam borun % 10,55'ini oluşturduğunu bildirmişlerdir. Fe, Al ve Mn oksit ve hidroksitlere bağlı bor fraksiyonu ile toprakların kireç kapsamları arasında önemli (P<0,01) negatif bir ilişki bulunmuştur. Çalışma toprakları ortalama % 10 kireç kapsamakta olup toprakların kil ve kireç kapsamları arasında da önemli (P<0,01) pozitif ilişki bulunmuştur. Bu durum kirecin kil boyutunda olduğunu yansıtmaktadır. Kil boyutundaki kirecin oksihidroksit yüzeylerini bloke etmesi veya kireç tarafından bor adsorpsiyonu OK-B ile kireç arasında önemli negatif ilişkinin çıkmasına neden olmuş olabilir. Oksihidroksitlere bağlı bor ile kireç hariç diğer toprak özellikleri arasında istatistiksel olarak önemli ilişki elde edilememiştir.

Toprak bileşenlerinden sadece kireç içeriği ile OK-B içeriğindeki değişkenliğin % 41 (P<0,01), kireç ve NH4-Fe (Amonyum oksalat ile ekstrakte edilebilen Fe) ile % 51 (P<0,01) oranında tahmin edilebilmektedir. Ancak, farklı değişkenler kullanıldığında (kil+ silt+ pH+ OM+ KDK+ NH4- Al) OK-B içeriğindeki değişkenliği tahmin etme oranı % 70'e (P<0,01) yükselmektedir. Değişkenler artırıldığında kirecin yeni regresyon eşitliğinde yer almadığı görülmektedir. Bu durum, toprak özelliklerinin oksihidroksitler üzerine çoklu etkisinden ve kirecin etkisinin değişkenler artırıldığında azalmasından kaynaklanabilir.

Araştırma topraklarının, organik bileşiklere bağlı bor içerikleri, 0,11–2,66 mgkg^{-1} aralığında olup, ortalama 0,54 mgkg^{-1} ve toplam borun ortalama % 3,2'sini oluşturmaktadır. Toprakların organik madde içerikleri ile organik bileşiklere bağlı bor kapsamları karşılaştırıldığında, organik madde içeriğinin % 3,5 ile en yüksek olduğu 14 numaralı toprağın, organik bileşiklere bağlı bor içeriği de 2,66 mgkg^{-1} ile en yüksek seviyededir. Toprak organik maddesi topraklarda bor alınabilirliğini ve tutulmasını etkileyen önemli toprak bileşenlerinden birisidir. Topraklarda adsorbe edilen bor ve bor adsorpsiyon mekanizması, organik karbon içeriği ile önemli pozitif ilişkiye sahiptir (Elrashidi ve O'Connor, 1982). Topraklarda organik bileşikler tarafından borun tutulması, ligant değişim mekanizması ile olabileceği gibi (Yermiyahu ve ark. 1995), toprak organik maddesinin parçalanma ürünleri ile bor-diol kompleksleri oluşturarak da tutulabilmektedir. Harmankaya ve Gezgin (2005), Konya ovası topraklarında organik olarak bağlanmış borun, toplam bor içeriğinin % 5,48'ini oluşturduğunu bildirmiştir. Bu çalışmada bizim yürüttüğümüz çalışmaya göre OB-B'un yüksek çıkması bizim yaptığımız çalışmada organik maddenin daha düşük olmasına bağlanabilir. OB-B ile toprakların organik madde içerikleri arasında önemli (P<0,01) pozitif bir ilişki gözlenmiştir. Yapılan regresyon analizlerinde, toprak bileşenlerinden sadece % OM içeriği ile OB-B fraksiyonundaki değişkenlik % 52'lik (P<0,01) bir oranla tahmin edilebilmektedir. Organik madde ve pH ile bu oran % 69'a (P<0,01) yükselmektedir. Bu değişkenlere silt+kireç+KDK ilave edildiğinde değişkenliği tahmin etme oranı % 74'e (P<0,01) yükselmektedir. Datta ve ark. (2002), OB-B fraksiyonundaki değişkenliğin pH, organik karbon ve kil içerikleri kullanılarak % 86'lık bir oranla (P<0,01) tahmin edilebileceğini saptamıştır.

Araştırma topraklarının residüyal bor kapsamları, 3,31–47,32 mgkg^{-1} arasında, ortalama 11,23 mgkg^{-1}'dır. Residüyal bor fraksiyonu toplam borun ortalama % 67,3 ile en yüksek kısmını oluşturmaktadır. Residüyal bor (RES-B) topraklarda primer ve sekonder minerallerin yapısında bulunmakta olup bitkiler tarafından alınabilir formda değildir. Tabakalı silikat kil mineralleri topraklarda bor adsorpsiyonunu etkileyen ana faktörlerden birisidir. Araştırma topraklarının RES-B kapsamı ile amonyum oksalatta ekstrakte edilen Mn içerikleri arasında ise önemli (P<0,01) pozitif bir korelasyon

belirlenmiştir. Bu durum residüyal borun, kil ve seskioksitlerin ana bileşenlerinden biri olduğunu göstermektedir.

Toprak bileşenleri ile RES -B arasındaki interaksiyonları elde edebilmek için yapılan regresyon analizinde % OM ve pH ile RES-B fraksiyonundaki değişkenliğin % 33'lük ($P<0,05$) bir oranla tahmin edilebileceği, bu değişkenlere kil içeriğinin ilave edilmesi ile tahmin oranının % 37'e yükseldiği ($P<0,05$) saptanmıştır. Diğer değişkenlerin ilave edilmesi tahmin oranında önemli bir artış sağlamamış ve aksine istatistiksel olarak önem düzeyi azalmıştır. Datta ve ark. (2002), RES-B fraksiyonundaki değişkenliği pH, organik karbon, kil ve NH4-Al (Amonyum oksalat ile ekstrakte edilebilen Al) içeriklerini kullanılarak % 62'lik bir oranla ($P<0,05$) tahmin edebilmiştir.

Yapılan analizler neticesinde, toprakların kolay çözünebilir bor fraksiyonu ile toprak pH'sı arasında önemli ($P<0,05$) pozitif bir ilişki bulunmuştur.

Toprakların spesifik olarak adsorbe edilen bor fraksiyonu ile toprak pH'sı arasında önemli ($P<0,01$) pozitif bir ilişki belirlenmiştir.

Oksitlere bağlı bor fraksiyonu ile toprakların kireç kapsamları arasında önemli ($P<0,01$) negatif bir korelasyon bulunmuştur.

Topraklardaki organik bileşiklere bağlı bor fraksiyonu ile toprakların organik madde içerikleri arasında önemli ($P<0,01$) pozitif bir ilişki gözlenirken, toprakların kil içerikleri, elektriksel iletkenlikleri, katyon değişim kapasiteleri ve Amonyum oksalatta ekstrakte edilen Fe içerikleri arasında da önemli ($P<0,05$) pozitif bir korelasyon bulunmuştur. Ayrıca topraklardaki organik bileşiklere bağlı bor fraksiyonu ile toprakların kum içerikleri arasında da önemli ($P<0,05$) negatif bir ilişki görülmüştür.

Toprakların residüyal bor fraksiyonları ile amonyum oksalatta ekstrakte edilen Mn içerikleri arasında ise önemli ($P<0,01$) pozitif bir korelasyon belirlenmiştir.

Topraklardaki toplam bor fraksiyonu ile residüyal bor fraksiyonu arasında ise önemli ($P<0,01$) pozitif bir ilişki bulunmuştur. Ayrıca topraklardaki toplam bor fraksiyonu ile amonyum oksalatta ekstrakte edilen Mn içerikleri arasında da önemli ($P<0,05$) pozitif bir ilişki bulunmuştur.

Topraklarda farklı bor fraksiyonlarını toprak değişkenleri kullanılarak tahmin edebilmek için yapılan regresyon (stepwise) analizlerinde SPA-B, OK-B, OB-B fraksiyonlarının % 70-74'lük bir olasılıkla tahmin edilebileceği, topraklarda RES-B, KÇ-B fraksiyonlarının ise % 37-42'lik gibi düşük bir olasılıkla tahmin edilebileceği saptanmıştır. Toprak özellikleri ile TOP-B arasında ise herhangi bir önemli ilişki elde edilememiştir.

SONUÇLAR

Sonuç olarak bu çalışmada elde edilen deneysel bulgular ışığında, toprakların bor içeriklerinin ortalama olarak en büyük oranının residüyal formdaki bor olduğu görülmektedir. Bunu sırasıyla kolay çözünür bor, oksitler bağlı bor, spesifik olarak adsorbe edilmiş bor ve organik bileşiklere bağlı bor fraksiyonları takip etmektedir. Toprak özellikleriyle farklı bor fraksiyonları arasındaki ilişkiler değerlendirildiğinde, en yüksek düzeyde ilişki organik bileşiklere bağlı bor ile toprak organik maddesi arasında gözlenmiştir. Bunu spesifik olarak adsorbe edilmiş bor ile toprak pH'sı arasındaki ilişki izlemiştir. Bu çalışma ile borun bağlı olduğu fraksiyonlar belirlenerek, tarımsal ve çevresel açıdan toprakların bor statüsü, yönetimi, bitki besleme ve pratik açıdan kullanıcılara bor ile ilgili önemli veriler de sunulmuştur.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Bingham, F.T., Page A.L., Coleman N.T. ve Flach K., 1971. Boron adsorption characteristics of selected soils from Mexico and Hawaii. Soil Sci. Soc. Am. J., 35, 546–550.

Bremmer, J.M., 1965. Methods of Soil Analysis. Part II. Chemical and microbiological properties. In. ed. CA Block American Soc. of Agronomy. Inc. Pub. Agronomy. Series No: 9, Madison. USA.

Bouyoucus, G.J., 1952. A Recalibration of the Hydrometer for making Mechanical Analysis of Soils. Agron Jour., 43, 434 - 438.

Chapman, H.D. ve Pratt P.F., 1961. Methods of analysis for soils, plants and waters. p.1-309. University of California, Division of Agricultural Sciences. USA.

Datta, S.P., Rattan R.K., Suribabu K. ve Data S.C., 2002. Fractionation and colorimetric determinationof boron in soils. J. Plant Nutr. Soil Science, 165, 179-184.

Elrashidi, M.A. ve O'Connor G.A., 1982. Boron sorption and desorption in soils. Soil Sci Soc.Am. J., 46, 27-31.

Evans, C.M. ve Sparks D.L., 1983. On the chemistry and mineralogy of boron in pure and mixed systems: A Review. Com. in Soil Sci. and Plant Anal. 14: 827-846.

Grewelling, T. ve Peech M., 1960. Chemical soil test Cornell. Univ. Agr. Expt. Sta. Bull., 960.

Goldberg, S. ve Forster H.S., 1991. Boron sorption on calcareous soils and reference calcites. Soil Sci., 152, 304–310.

Goldberg, S., 1993. Chemistry and mineralogy of boron in soils. In Boron and its Role in Crop Production. Ed. U. C Gupta. p 344. CRC Press, Boca Raton, FL, USA.

Goldberg, S., 1997. Reaction of boron with soils. Plant and soil, 193, 35–48.

Günal, H., Akba, F., Özgöz E., Ünlükara A., Yıldız H., Kurunç A., Çetin A. ve Ersahin S., 2008. Kazova'da Sürdürülebilir Tarımsal Üretim İçin Gerekli Güncel Veritabanının Oluşturulması. TÜBİTAK Projesi Raporu, TOVAG. 105 O 617.

Harmankaya, M. ve Gezgin S., 2005. Konya Ovası Topraklarında Bor Fraksiyonlarının Belirlenmesi. S.Ü. Ziraat Fak. Dergisi, 19 (36), 93-105.

Hızalan, E. ve Ünal H., 1966. Topraklarda önemli kimyasal analizler. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları: 278.

Hingston, F.J., 1964. Reaction between boron and clays. Aust. J. Soil Res. 2:83-95.

Hou, J., Evans, L.J. ve Spiers, G.A., 1996. Chemical fractionation of soil boron: I. Method development. Can. J. Soil Sci., 76, 485-491.

Jackson, M.L.,1962. Soil Chemical Analysis Prentice Hall. Onc. Englewood Cliffs, N.S. USA.

Kacar, B. ve Fox R.L., 1967. Boron status of some Turkish soils. University of Ankara Yearbook of the Faculty of Agriculture, 1966, 99-111.

Kacar, B. ve Katkat A.V., 1998. Bitki Besleme. Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayınları, 595 s, Bursa.

Keren, R. ve Mezuman U., 1981. Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. Clays and Clay Minerals, 29 (3), 198-200.

Keren, R. ve Gast R.G., 1983. pH dependent boron adsorption by monmorillonite hydroxy-aluminum complexes. Soil Sci. Soc. Am. J. Vol;47, pp. 1116-1120.

Kubota, J., Berger K.C. ve Truog E., 1949. Boron movement in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 13, 130-134.

Lindsay, W.L., ve Norvell W.A., 1978. Development of a DTPA test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Sci. Soc. Am. J. 42:421-428.

Marschner, H., 1995. Mineral nutrition of higher plants, Academic Press, Second Edition, 379-396.

Mezuman, U. ve Keren R., 1981. Boron adsorption by soils using a phenomenological adsorption equation. Soil Sci.Soc. Am. J. 45: 722-726.

Olsen, S.R., Cole C.V., Watanabe F.S. ve Dean L.A., 1954. Estimation of Available Phosphorus in Soils by Extraction with Sodium Bicarbonate. US Dept. of Agric. Cric. 939. Washington DC.

Parks, W.L. ve White J.L., 1952. Boron retention by clay and humus systems saturated with various cations. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 16, 298–300.

Pratt, P.F., 1965. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Ed. C.A. Black, Amer. Soc. of Argon. Inc. Pub. Argon. Series no: 9. Madison, Wisconsin. USA.

Raza, M., Mermut A. R., Schoenau J. J. ve Malhi S. S., 2002. Boron fractionation in some Saskatchewan soils. Can. J. Soil Sci. 82: 173-179.

Richards, L, A., 1954. Diagnosis And Improvement of Saline and Alkaline Soils , Us Salinity Laboratory, Usda, Handbook, 60.

Saltalı, K., Bilgili A.V. ve Durak A., 2005. Boron Adsorption in Soils with Different Characteristics. Journal of Asian Chemistry. Volume 17 (4), 2487-2494.

Shuman, L.M., 1985. Fractionation method for microelements. Soil Sci., 140, 11-22.

Sims, J.R. ve Bingham F. T., 1968. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil material. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 24, 369-373.

Tessier, A., Campbell P.G.C. ve Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51:844-851.

Tsalidas, C.D., Yassoglou N., Kosmas C.S. ve Kallianou C.H., 1994. The availability of soil boron fractions to olive trees and barley and their relationships to soil properties. Plant Soil, 162, 211–217.

Yermiyahu, U., Keren R. ve Chen Y., 1995. Boron sorption by soil in the presence of composed organic matter. Soil Sci.Am. J., 59, 405-409.

Xu, J.M., Wang K., Bell R.W., Yang Y.A. ve. Huang L.B., 2001. Soil boron fractions and their relationship to soil properties. Soil Science Society of American Journal, 65, 133–138.

Bitki Yetiştiriciliğinde Bor Gübrelemesi

Sait GEZGİN[1], Fatma GÖKMEN YILMAZ[1], Nesim DURSUN[1]

[1]Selçuk Ün. Ziraat Fak. Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Böl.,Konya, sgezgin@selcuk.edu.tr

ÖZET

Bitkisel üretimde birim alandan kaliteli maksimum verimin elde edilmesi, kültürel uygulamaların (sulama, çapalama, ilaçlama v.s.) yanında toprak özelliklerine bağlı olarak dengeli bir gübrelemenin yapılması ile mümkün olabilir. Dengeli gübreleme programlarında bütün mutlak gerekli besin elementleri yer almalıdır. Bitkilerde noksanlık veya toksisiteye neden olan toprak bor seviyeleri arasında çok az bir fark vardır. Bu nedenle, bor noksanlığı ve toksisitesi belirtileri bitkilerde çok yaygın olarak görülmektedir. Bunun için bor gübrelemesi yapılıp yapılmamasına toprakların bitkiye elverişli bor miktarı, toprak özellikleri, sulama suyunun bor miktarı ve bitkilerin bor ihtiyacına göre karar verilmelidir. Toprakların elverişli bor miktarı 0.5 mg/kg'dan daha düşük ise bor gübrelemesinin yapılması gerekir. Bitkilere bor topraktan veya yapraktan verilebilir. Topraktan bor uygulaması 0.1-0.5 kg B/da seviyesinde ekim öncesi veya esnasında yapılmaktadır. Yapraktan bor uygulaması ise 250-300 mgB/l seviyesinde bor içeren çözelti bitkilerin toprak üstü aksamını tamamen ıslatacak şekilde çiçeklenme öncesi ve meyve/tane oluşum ve gelişim döneminde olmak üzere en az 2-3 defa yapılabilir. Bor gübresi olarak ETİDOT-67 (% 20.8 B), borax (%11B), sodyum tetraborat (%14B), borik asit (%17 B), uleksit (%13.3 B) ve kolemanit (% 15. 8 B) kullanılabilir. Bunlardan kolemanit ya da uleksit'in çözünürlükleri düşük olduğu için sadece asidik topraklarda kullanılmalıdır.

ABSTRACT

In plant production, obtaining quality maximum yield from unit area can be possible by making a balanced fertilization depending on soil properties besides cultural practices (irrigation, hoeing, spraying etc.).Balanced fertilization programs take part in all essential nutrients. There is little difference between the soil boron levels which cause deficiency or toxicity in plants. Therefore, symptoms of boron deficiency and toxicity are very common in plants. For this, whether or not boron fertilization should be made according to the amount of available boron for the plant, soil properties, amount of boron of irrigation water and the need for boron of plants. Boron fertilization should be done if the boron content of the soil is less than 0.5 mg/kg. Boron can be given to plants from soil or foliar. Boron application from soil is applied at 0.1-0.5 kg B / da before or during sowing. Foliar boron application, 250-300 mgB/l level of boron containing solution to completely wetting the surface of the plants before flowering and fruit/grain formation and development period can be done at least 2-3 times.Etidot-67 (% 20.8 B), borax (%11B), sodium tetra borate (%14B), boric acid (%17 B), ulexite (%13.3 B) and colemanite (% 15. 8 B) can be used as boron fertilizer. Because of the low solubility of colemanite or ulexite, it should be used only in acidic soils

GİRİŞ

Bor,bitki metabolizmasında çok önemli görevleri olan mutlak gerekli mikro besin elementlerden birisidir. Tarım topraklarının bitkiye elverişli bor miktarları çok değişken ve birçok faktörün etkisi altında bulunmaktadır. Bitkiye elverişli bor miktarı; Toprakların tekstürü, sulu demir ve alüminyum oksitlerin miktarı, reaksiyonu (pH), elektriksel iletkenliği (Tuzluluk), organik madde içeriği, değişebilir katyonların cins ve miktarları, kireç içeriği, nem içeriği ve sulama suyu kalitesi gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Bitki cins, tür ve varyetelerine bağlı olmakla birlikte topraklarda elverişli bor noksanlığı (0.5 mg B/kg toprak) genellikle; 1-Toprağın, sulama suyu veya yağışlarla borun yıkanmasına neden olabilecek kadar kumlu olması, 2-Toprağın kireç içeriği ve pH değerinin yüksek, organik madde içeriğinin az olması, 3-Toprağın, boru kuvvetli derecede adsorbe veya fikse eden kil mineralleri (İllit ve Montmorillonit) veya demir ile alüminyumun sulu oksitlerince zengin olması, 4-Borun çözünüp bitki kök yüzeyine taşınması ve köklerce alınmasını sağlayan toprak neminin yetersiz veya yağış ve sulamanın kısıtlı olması ve 5-Dengesiz veya bilinçsiz gübreleme

yapılması durumlarında ortaya çıkar. Bunun yanında özellikle kurak ve yarı kurak iklim bölgelerinde, sulamada bor içeriği (1 mg B/l'den yüksek)) yüksek suların kullanılması veya toprağın drenajının yetersiz ve tuzlu veya sodyumlu olması durumunda genellikle topraklarda bor toksisitesi (fazlalığı) ortaya çıkmaktadır (Keren ve Bingham, 1985; Sakal ve Singh, 1995).

Bitkilerde noksanlık veya toksisiteye neden olan toprak bor seviyeleri arasında çok az bir fark vardır. Bu nedenle, bor noksanlığı ve toksisitesi belirtileri bitkilerde çok yaygın olarak görülmektedir. Bitkilerde bor noksanlığı belirtileri önce genç yaprak, organ ve büyüme noktalarında ortaya çıkmaktadır. Bütün bitkilerde bor noksanlığı öncelikle büyüme noktalarına zarar verdiği için bitkilerde büyüme yavaşlar. En genç yaprakların biçimleri bozulur, büzülüp kıvrılır, yüzeylerinde kabarıklıklar ve çukurluklar oluşur. Çoğu zaman bu yapraklar normalden kalın, koyumsu mavi yeşil bir renk alır. Boğum araları kısalır. Büyüme bodurlaşır, bitki çalılaşmış bir görünüm kazanır. Tomurcuk, çiçek ve meyve oluşumu azalır yada tamamen durur. Bütün bitkilerde genel olarak çiçek kısırlığı görülür. Yaprak sapları ve gövde kalınlaşır. Noksanlık ilerledikçe, uç büyüme noktaları ölür ve tüm bitki büyümesi duraklar. Kerevizde çatlak gövde, karnabahar da kahverengi çürüklük ve bronzlaşma oluşur. Noksanlık belirtileri şeker pancarı, patates, havuç ve kereviz gibi yumru köklü bitkilerde "öz çürüklüğü" olarak ortaya çıkar (Bergmann,1992; Marschner,1995).

Bor noksanlığında tahılların dişi ve erkek üreme organlarının gelişmesinin olumsuz olarak etkilenmesi, özellikle de erkek kısırlığı nedeniyle yetersiz döllenme sonucu dane oluşumu, başakta dane sayısı ve verimin önemli düzeyde azaldığı tespit edilmiştir (Rerkasem ve ark., 1993; Rerkasem ve Loneragan, 1994; Anantawiroon ve ark.,1997; Rerkasem ve Jamjod,1997, Soylu ve ark, 2004 ve 2005). Bor fazlalığında ise tohumların çimlenmesi azalır, bitkilerde yaşlı yaprakların uçları sararır, kın gibi kıvrılır ve nekrozlar oluşur. Daha sonra sarı ve kahverengi renkli benekler şeklindeki belirtiler yaprak kenarlarına ve orta damarlara doğru yayılır. Toksisitenin ileri aşamalarında yapraklar yanık bir görünüm alır ve erken dökülür. Bor toksisitesi durumunda da bitkilerin verim ve kalitelerinde çok önemli kayıplar meydana gelir (Bergmann,1992, Marschner,1995).

YÖNTEMLER

Bu çalışma, Ülkemizde günümüze kadar yapılan bor ile ilgili çalışmalardan derlenmiştir.

BULGULAR

Bor ihtiyacı, bor noksanlığı ve toksisitesine tepki bakımından bitki türleri ve hatta aynı türün çeşitleri arasında büyük farklılıklar vardır. Nitekim Soylu ve ark (2004 ve 2005)'nın bor noksan topraklarda (0.19 mg B/kg) yaptıkları çalışmalarda dekara 300 gram saf bor uygulamasıyla bazı makarnalık ve ekmeklik buğday çeşitlerinin dane verimlerinde (Kızıltan-91, Bezostaja-1 ve Yılmaz-98) %20'nın üzerinde artışlar meydana gelirken, bazı çeşitlerin (Ç-1252, Çakmak-79, Kınacı-97) dane verimlerinde de %10 civarında azalmalar olmuştur. Aynı şartlarda bor uygulamasıyla arpa çeşitlerinden sadece Tokak 157/34'ün dane veriminde önemli düzeyde artış olmasına rağmen diğer çeşitlerin dane verimlerinde önemli bir artış olmamış veya azalma meydana gelmiştir (Tablo 1).

Orta Anadolu Bölgesinde yaygın olarak yetiştirilen hibrit mısır çeşitlerinin bora tepkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda bor noksanlığına tepkileri bakımından DK 647 ve TTM 8119 çeşitleri dayanıklı, LG 60, LG 55, DK 585 ve PIAVE çeşitleri yarı dayanıklı (toleranslı), BC 566, LUCE, MAT 97, TTM 815, T 1595 çeşitleri yarı hassas ve P 3394 ve RX 770 çeşitleri ise hassas olarak bulunmuştur (Gezgin ve ark., 2006; Palta ve Gezgin, 2006).

Ülkemizde yaygın olarak yetiştirilen bazı bodur fasulye genotiplerinin bora tepkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda Eskişehir-855 Karacaşehir-90, Noyanbey,Terzibaba, Yakutiye, Fasulye sıra, Yalova-17, Romano, Nazende, Seminis Gina Yunus-90, Akman-98, Zülbiye,

Horoz Fasulye ve Kanada genotiplerinin bor noksanlığına toleranslı olduğunu yani bor noksan topraklarda bor gübrelemesi yapmadan yetiştirilebileceğini, Şehirali-90, Göynük-98, Akdağ, Şahin-90, Önceler-98, Aras-98, Sarıkız, Magnum, May Gina ve Efsane genotiplerinin ise bor noksanlığına hassas yani bor gübrelemesine ihtiyaç duyabileceğini, Aras-98 ve Kanada genotiplerinin ise bor toksisitesine toleranslı olduğu bulunmuştur (Hamurcu ve Gezgin, 2007).

Tablo 1. Bor uygulamasıyla bazı buğday ve arpa çeşitlerinin dane verimlerinde meydana gelen artış ve azalma oranları (%)

Makarnalık Çeşitler	Değişim* (%)	Ekmeklik Çeşitler	Değişim (%)	Arpa Çeşitleri	Değişim (%)
Kızıltan-91	38	Gün-91	13	Tokak 157/34	20
Ç-1252	-11	Kınacı-97	-6	Karatay-94	-2
Selçuklu-97	8	Göksu-99	14	Kıral-97	1
Kunduru-1149	15	Türkmen	10	Bülbül-89	1
Yılmaz-98	24	Bezostaja-1	33	Tarm-92	3
Çakmak-79	-11	Sultan-95	4	Hamidiye	-6
Ortalama	9	Ortalama	10	Ortalama	2

**Değerler iki yılın ortalaması olup, Kontrol parsellerine (0 kgB/da) göre 0.3 kgB/da bor uygulamasıyla dane verimindeki artış ve azalma (-) oranlarıdır.*

Şeker pancarıyla yapılan çalışmalarda bor ihtiyacının diğer bitkilerden daha fazla olduğunu, buğday, fasulye, nohut için toksik düzeyde bor içeren topraklarda bile şekerpancarının iyi bir şekilde yetişebildiği, bor noksan alanlarda şekerpancarına uygulanan bor'un kalıntı etkisinin bu bitkiden sonra ekilen buğday, fasulye ve nohut için yeterli olduğunu belirlenmiştir. Konya ovasında 0.26-042 mg B/kg miktarında bor içeren topraklarda şekerpancarına 0.62 kg B/da düzeyinde bor uygulanması ekonomik olarak önemli düzeyde verim artışı elde edildiği, 0.8 mg B/kg'dan daha fazla bor içeren topraklarda ise bor gübrelemesinin bir yarar sağlamayacağı belirlenmiştir. Buğday, fasulye, nohut ve birçok bitki için yeterli düzeyde bor içeren (0.54 mg B/kg toprak) topraklarda şeker pancarına 0.3 kg B/da bor uygulamasıyla kök veriminin %12 ve arıtılmış şeker veriminin %18 oranında arttığı belirlenmiştir. Ayrıca şeker pancarına bor gübresinin en iyi uygulama şeklinin ekim öncesi topraktan veya yarısının topraktan kalan yarısının yapraktan olduğu, ayrıca 0.4-0.8 mg B/kg bor içeren topraklarda sadece yapraktan bor uygulamasının da yeterli olabileceği belirlenmiştir (Gezgin ve ark., 2001, Işık ve ark., 2004).

Tablo 2. Farklı bitkiler için bor gübrelemesi

Bitki	Doz	Metot
Buğday,Çeltik,Kanola,Ayçiçeği, Haşhaş,Tütün,Lahana,Karnabahar, Şekerpancarı, Pamuk, Yonca gibi bor ihtiyacı fazla olan bitkiler	0.15-0.3 kg B/da %0.2 B çözelti	Toprak Yaprak, 2-4 defa
Meyveler	%0.2 B çözelti	Yaprak 2-4/yıl
Sebzeler	0.1-0.3 kg B/da 0.05 –0.1% B	Toprak Yaprak,2-4 defa
Hassas bitkiler	0.1-0.15 kg B/da % 0.05 B çözelti	Toprak Yaprak,1-2 defa

Topraktan uygulamalar ekim öncesi yapılmalıdır. Yapraktan uygulamaların en az birisi çiçeklenme dönemi başlangıcından 15 gün önce olmalıdır. Meyve oluşum döneminde uygulamada yararlıdır.

SONUÇLAR

Sonuç olarak, bor noksanlığı ve toksisitesine (fazlalığı) tepki bakımından bitki türleri ve aynı türün çeşitleri arasında çok büyük farklılıklar olduğu gibi tarım topraklarının bitkiye elverişli bor miktarları da küçük alanlar içerisinde bile büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Yapılan araştırmalarda hem bor noksanlığı ve hemde bor toksisitesi durumunda bitkilerin verim ve kalitelerinde çok önemli düzeylerde kayıplar meydana gelmektedir. Bu nedenle tarımda toprak analizi sonuçlarına göre yetiştireceğimiz bitki çeşitlerinin ve gübreleme programlarının belirlenmesi gerekir. Bor toksisitesi olan (3 mg B/kg toprak'den yüksek) topraklarda bor ihtiyacı yüksek yani toksisiteye dayanıklı bitki tür ve çeşitleri yetiştirilebilir yada fazla boru topraktan temizleme çalışmaları yapılabilir. Bor noksan olan (0.5 mg B/kg toprak'den düşük) topraklarda da bitkilerin bor ihtiyacına göre Tablo 2'deki öneriler doğrultusunda bor gübrelemesi yapılabilir. Bor gübresi olarak **ETİDOT-67** (disodyum oktaborat tetrahidrat; $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$; % 20.8 B), **borax** ($Na_2B_4O_7.10\ H_2O$; %11B), **sodyum tetraborat** ($Na_2B_4O_2.5H_2O$; %14B), **borik asit** (H_3BO_3; %17 B), **uleksit** ($NaCaB_5O_9.\ 8H_2O$, %13.3 B) ve **kolemanit** ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$; % 15. 8 B) kullanılabilir. Bunlardan kolemanit ya da uleksit'in çözünürlükleri düşük olduğu için sadece asidik topraklarda kullanılmalıdır.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Anantawiron, P., Subedi, K. D., Rerkasem, B., Screening Wheat for Boron Efficiency..In R.W. Bell and B. Rerkasem (eds.),Boron in Soils and Plants.101-104,Kluwer Acd.Pub., The Netherlands.1997.

Bergmann, W., Nutritional Disorders of Plants. Gustav Fischer Verlag Jena, Stuttgart, Germany.1992.

Ceyhan, E., Önder, M., Harmankaya, M., Hamurcu, M., Gezgin, S.**,** Response of Chickpea Cultivars to Application Boron in the Boron –Deficient Calcareous Soils. Comm. in Soil Sci. and Plant Analy., 38:17, 2381-2399.2007.

Gezgin, S., Hamurcu, M., Apaydın, M., Bor Uygulamasının Şeker Pancarının Verim ve Kalitesine Etkisi. TÜBİTAK, Türk.J. Agric. Forest., 25 : 89-95.2001.

Gezgin, S., Harmankaya, M., Palta, Ç., Gökmen, F., Babaoğlu, M., and Hakkı, E.E., Determination of Response Widely Growth Hybrid Maize Varieties (Genotypes) to Boron in Central Anatolia Region. 18th International Soil Meeting(ISM) On 'Soil Sustaining Life On Earth, Managing Soil and Technology". May 22-26, 2006 Şanlıurfa- Turkey. 2006.

Hamurcu, M., Gezgin, S., 2007. Türkiye'de Yetiştirilen Bazı Bodur Fasulye (*Phaseolus Vulgaris* L.) Genotiplerinin Bor Ve Çinko Uygulamalarına Tepkilerinin Belirlenmesi. S.Ü. Fen Bilimleri Ens. Doktora Tezi (yayınlanmamış).2007.

Işık, Y., Göksu, N., Gültekin, S., Gökmen, F., Gezgin, S., Şeker Pancarına Uygulanan Borun Buğday Üzerine Bakiye Etkisi. Türkiye 3. Ulusal Gübre Kongresi, Tarım-Sanayi-Çevre, Tokat.

Keren, R., Bingham, F. T., Boron in Water, Soils and Plants. In Adv. in Soil Sci.,(Ed.by B.A. Stewart) Vol. 1:229-276, Springer-Verlag. 1985.

Palta, Ç. ve Gezgin, S., Orta Anadolu Bölgesinde Hibrit Mısır Çeşitlerinin Bor Toksisitesi ve Noksanlığına Tepkilerinin Belirlenmesi. S.Ü. Fen Bilimleri Ens. Doktora Tezi (yayınlanmamış).2006.

Rerkasem, B., Jamjod, S., Boron Deficiency Induced Male Sterility In Wheat (Triticum Aestivum L.) and Implications For Plant Breeding. Euphytica (In Prees Ref. MS No EUPH 4247).1997.

Rerkasem, B., Netsangtip, R., Lordkaev, S., Cheng, C., Grain Set Failure in Boron Deficient Wheat. Plant and Soil 155/156.1993.
Sakal, R., Singh, A. P., Boron Research and Agricultural Production. In Micronutrient Res. Agric. Prod.(Ed.,Tandon,HLS), p:1-31, Fert. Dev. and Cons.Org, New Delhi, India. 1995.
Soylu, S., Topal, A., Sade, B., Akgün, N., Gezgin, S., and Babaoglu, M., Yield and yield attributes of durum wheat (*Triticum durum* Desf.) genotypes as affected by boron application in boron-deficient-calcareous soils: An evaluation of major Turkish genotypes for B efficiency. Journal of Plant Nutrition 27(6):1077-1106.2004.

Soylu S., Sade B., Topal A., Akgün N., Gezgin S., Hakkı E.E., Babaoglu M. Responses of Durum and Bread Wheat Cultivars to Boron Application in a Low Boron Calcareous Soil. *T J of Agric Res.*, 29(4): 275-286.2005.

İzmir İlinde Yetiştirilen Zeytin (*Olea europaea* L.) Ağaçlarının Bor ve Diğer Elementler Yönünden Beslenme Durumunun Belirlenmesi

Aişe Deliboran[1], Kerem Savran[1], Özgür Dursun[1], Önder Eralp[1], Tülin Pekcan[1], Hatice Sevim Turan[1], Erol Aydoğdu[1], İdris Çılgın[1], Handan Ataol Ölmez[1], Şule Savran[1], Ferişte Öztürk Güngör[1], Ayşen Yıldırım[1] Abdullah Suat Nacar[2]

[1]Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, İzmir, Türkiye (sorumlu yazar: aise.deliboran@tarimorman.gov.tr/aisedeliboran@gmail.com)

[2]GAP Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Şanlıurfa, Türkiye.

ÖZET

Bu çalışma, İzmir ilinde zeytin yetiştiriciliği yapılan toprakların ve zeytin bitkisinin bor ve diğer elementler yönünden beslenme durumunun belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür. Bu amaçla İzmir ili Aliağa, Bayındır, Bergama, Dikili, Foça, Karaburun, Kemalpaşa, Menderes, Menemen, Ödemiş, Seferihisar, Selçuk, Tire, Torbalı ve Urla ilçelerinden toplam 129 bahçeden toprak ve yaprak örnekleri eş zamanlı olarak alınmıştır. Toprak örneklerinde; tekstür, pH, EC, kireç, organik madde, ekstrakte edilebilir B, P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Cu, Zn, Mn; yaprak örneklerinde ise toplam B, P, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu analizleri yapılmıştır. Araştırma alanı topraklarının büyük çoğunluğu kumlu-tın ve killi-tın bünyeye sahiptir, organik madde içeriği düşüktür. Hafif alkalin, nötr ve orta asit özelliğine sahip topraklar tuzsuz sınıfında yer almıştır ve yaklaşık %40'ı düşük kireç içermektedir. Toprak ve yaprak analiz sonuçlarına göre; İzmir ili toprakları bor içerikleri bakımından %27.13'ü az, %72.87'si yeterli, fazla ve çok fazla sınıfındadır. Toprakların yaklaşık %73'ünde yeterli bor olmasına rağmen yaprakların %78'inde bor noksanlığının görülmesi toprakta var olan bordan bitkinin faydalanmadığını göstermektedir. Araştırma alanı topraklarında P ve Fe açısından beslenme sorunlarının yaşanmadığı, ancak özellikle B, Zn, K açısından ciddi oranda beslenme sorunlarının yaşandığı tespit edilmiştir. Yine Cu, Mn, Ca ve Mg bakımından da çok ciddi oranda olmasa da beslenme sorunlarının yaşandığı saptanmıştır. İzmir ilinde gerçekleştirilen bu çalışmanın sonuçları dikkate alındığında, etkili gübreleme programı, yöntemi ve zamanının son derece önemli olduğu anlaşılmaktadır. Zeytin tarımında kaliteli ve yüksek verimli üretim; dengeli gübreleme, organik gübre ilavesi ve diğer teknik uygulamalarla ilgilidir.

ABSTRACT

This study was conducted to determine the nutritional status of olive cultivated land and olive plant in İzmir province in terms of boron and other elements. For this purpose, soil and leaf samples were collected from 129 gardens in Aliaga, Bayindir, Bergama, Dikili, Foca, Karaburun, Kemalpasa, Menderes, Menemen, Odemiş, Seferihisar, Selcuk, Tire, Torbalı and Urla. In soil sample were made texture, soil reaction, electrical conductivity, lime, organic matter, extractable boron, phosphorus, potassium, calcium, magnesium, sodium, iron, cooper, zinc and manganese analysez. In plants samples were determined total boron, phosphorus, potassium, calcium, magnesium, iron, cooper, zinc and manganese. The vast majority of the research area has sandy-tin and clayey-tin structure and low organic matter content. Lightly alkaline, neutral and medium acidic soils are in the salt-free class and contain about 40% low lime. According to soil and leaf analysis results; The province of İzmir has 27.13% less, 72.87% is sufficient, more and more in terms of boron content. Although approximately 73% of the soil is sufficient boron, 78% of the leaves show lack of boron deficiency. There were no nutritional problems in terms of P and Fe in the research area soils, but there were significant nutritional problems especially in terms of B, Zn, K. Again, Cu, Mn, Ca and Mg in terms of nutrition problems, although not very serious were experienced. Considering the results of this study in İzmir province, it is understood that effective fertilization program, method and time are extremely

important. High quality and high efficiency production in olive agriculture; balanced fertilization, organic fertilizer addition and other technical applications.

GİRİŞ

Ana vatanının Hatay-Maraş-Mardin şeridi olduğu bilinen; Ege ve Akdeniz kıyılarında geniş üretim alanları bulan zeytin (*Olea europaea* L.), diğer Akdeniz Havzası ülkeleri ve Türkiye için ayrı bir ekonomik önem taşımaktadır. Farklı şekillerde işlenen meyveleri ve yağının insan beslenmesindeki olumlu etkilerinin her geçen gün daha çok fark edilmesi ve bilimsel verilere dayanarak kanıtlanması, anılan ürünlere talebi dikkate değer ölçüde arttırmaktadır.

Türkiye'de zeytin ekonomik anlamda Marmara Bölgesi, Ege Bölgesi, Akdeniz Bölgesi, Güneydoğu Anadolu Bölgesi ve Karadeniz Bölgesi'nde, genellikle geleneksel yöntemlerle yetiştirilmektedir. Türkiye'de yaklaşık 169 milyon zeytin ağacı bulunmaktadır ve bunun %17'si yeni tesis edilen bahçelerde olup henüz verime ulaşmamış durumdadır. Ağaç varlığı yönünden değerlendirildiğinde 83.030.213 adet ağaç sayısı ile Ege Bölgesi ilk sırayı almakta, bunu sırasıyla Akdeniz (40.418.083 adet), Marmara (29.754.049 adet), Güneydoğu Anadolu Bölgesi (15.254.670 adet) ve Karadeniz Bölgesi takip etmektedir (TÜİK, 2014).

Zeytin üreticiliğinin en yoğun yapıldığı Ege Bölgesinde (%75) Çanakkale, Balıkesir, İzmir, Manisa, Aydin ve Muğla illerinde birçok farklı topografya, toprak gurupları ve mikro klima alanlarında zeytin tarımı yapılmaktadır. Bölgede 997.871 da alanda 24.138.088 adet sofralık, 3.417.017 da alanda ise 58.892.125 adet yağlık çeşit zeytin ağacı bulunmakta, üretimin çoğunluğu yağlık çeşitler ile yapılmaktadır (TÜİK, 2014). Ağaç varlığı baz alındığında İzmir ilinin Ege Bölgesi zeytin ağacı varlığının %23'ünü oluşturduğu anlaşılmaktadır.

Zeytin ağacında periyodisiteden dolayı zeytin üretimi yıllara göre inişli çıkışlı bir grafik izlemekte ve üretime bağlı olarak bir yıl düşük (yok yılı) bir yıl yüksek (var yılı) ürün alınmaktadır. 1994/95 sezonuna kadar kuraklık ve don zararı gibi iklim etkilerinin yanı sıra ekonomik sebepler nedeniyle üretim düşük seyretmiştir. Ancak son yıllarda iklim koşullarının düzelmesi, yeni zeytin fidanlarının dikimi ve zeytin üretiminin özendirilmesi konusundaki çalışmaların da etkisiyle zeytin üretimi artış göstermiştir. Yine de uygun bakım, hasat ve sulama tekniklerinin tam olarak uygulanamaması gibi sebeplerle var ve yok yılları arasındaki üretim farkı büyük olmaktadır. Zeytin üretimindeki olumlu gelişmelere paralel olarak son yıllarda zeytin sıkma tesislerinin modernleşmesi, kapasitelerinin artması ve modern rafine zeytinyağı işleme tesislerinin devreye girmesiyle birlikte zeytinyağı üretim miktarı ve kalitesinde de ilerleme kaydedilmiştir. 1995/96 sezonu öncesinde ortalama zeytinyağı üretimi 61 bin ton iken, bundan sonraki on iki sezonluk dönemde (1996/97–2007/08) iki katına çıkarak ortalama 120 bin tona ulaşmıştır (Zeytinyağı Sektör Raporu, 2013).

Özellikle Dünya zeytinyağı tüketiminde son yıllarda oluşan eğilim zeytinyağının kaliteli ve mümkün olduğunca kontrollü şartlarda üretilmiş olması yönündedir. Zeytinyağı üreticilerinin gelecekte mevcut pazar paylarını korumak ve yeni pazarlara girebilmek için kaliteli ve nitelikli zeytinyağı üretimine yönelmeleri gerekecektir. Dünyada giderek artan sağlık bilinci ve kontrollü yollarla üretilmiş olan gıdalara talep nedeniyle, dünya ticaretinde zeytinyağının öneminin daha da artması beklenmektedir. Artan gelir düzeyi ve yükselen hayat standartları zeytinyağı için yeni pazarların oluşmasına yol açacaktır. Nitekim 2014 yılı için dünya zeytinyağı tüketimi 3.061.100 ton olarak gerçekleşirken Türkiye'nin zeytinyağı tüketimi 147.800 ton, kişi başına tüketim ise 2 kg kişi^{-1} olarak gerçekleşmiştir (IOC, 2014).

Türkiye'nin zeytinyağı ihracatı, yıldan yıla zeytin ve buna bağlı olarak zeytinyağı üretiminde meydana gelen dalgalanmalar sebebiyle keskin artış ve düşüşler göstermektedir. İşleme teknolojisi, pazarlama politikaları ve rakiplerimizin zeytinyağı üretimindeki yükseliş ve düşüşler de ihracatımızı etkileyen diğer önemli unsurlardır (Zeytinyağı Sektör Raporu, 2013). Türkiye net zeytinyağı ihracatçısı ülkeler arasında bulunmaktadır. En fazla zeytinyağı ihracatı 2004/05 sezonunda 93 bin

ton karşılığı 291 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir. 2005/06 sezonunda ise üretimde yok yılı yaşanması sebebiyle ihracat düşüş göstermesine rağmen, 206 milyon dolar ile yok sezonları arasındaki en büyük ihracat değerine ulaşıldığı görülmektedir. Takvim yılı olarak incelendiğinde ise ihracatın 2012 yılında 81 milyon dolar olduğu görülmektedir. Dünyada zeytinyağına yönelik talebin artması Türkiye için yeni ihraç pazarlarının ortaya çıkmasını sağlamış ve son yıllarda daha önce zeytinyağı ihracatı yapılmamış ülkeler Türkiye'ye yeni olanaklar sunmuştur. 2012 yılında 101 ülkeye zeytinyağı ihracatı yapılmıştır. 2012 yılı itibariyle en fazla zeytinyağı ihracatı 17 milyon dolarla ABD'ye gerçekleştirilmiştir. Bu ülkeyi 13 milyon dolarla Suudi Arabistan ve 7,3 milyon dolarla Japonya izlemiştir. Bu üç ülkeye yapılan ihracat toplam ihracatımızın %45'ini oluşturmuştur (Zeytinyağı Sektör Raporu, 2013). Zeytin ve zeytinyağı üretimi ve ihracattaki yeri ile ülke ekonomisine önemli katkıda bulunmaktadır. Ayrıca Türkiye'de yaklaşık 400.000 aile geçimini zeytincilikten sağlamaktadır.

Mevcut üretim miktarıyla bile zeytin ve zeytinyağının ülke ekonomisine katkısı küçümsenmeyecek düzeydedir. Ancak Türkiye birim alandan elde edilen ürün, kalite ve dışsatım açısından bazı ülkelerden geridedir. Bu da zeytin ve zeytinyağı üretiminin henüz istenilen düzeye ulaşamadığının bir göstergesidir. Öte yandan artık yeni tarım alanları açılmasının sınırlı olması nedeniyle tarımsal üretimin arttırılmasında en uygun çözüm, birim alandan alınan ürün miktarının arttırılması olarak görülmektedir. Bunun için de verimi artırıcı her türlü teknik ve kültürel bakım işleri önem kazanmaktadır. Örneğin bitki besleme alanında farklı ülkelerde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar gübre uygulamalarının verim üzerine %50 olumlu etkisi olduğunu göstermektedir. Ancak bu uygulamanın bilinçli ve dengeli bir şekilde yapılması gerekmektedir.

Zeytinyağı Akdeniz ülkelerinin mutfağında ve Türk yemeklerinde geniş bir yer almaktadır. Akdeniz ülkelerinde insanlar beslenmelerindeki enerjilerinin %40'ını zeytinyağından, dolayısıyla tekli doymamış yağ asitlerinden sağlamaktadır. Bu kadar fazla yağ almalarına rağmen kalp-damar hastalıklarına az rastlanılmasına "Akdeniz Paradoksu" ismi verilmektedir (Akçiçek ve Ötleş, 2011). Özellikle zeytinyağının tıbbi nitelikleri ve insan metabolizması üzerine etkileri yıllardır araştırıcıların ilgi alanı olmuştur. Bu alanda yapılan çalışmalar arttıkça, zeytinyağının her geçen gün yeni özelliği keşfedilmektedir (Telli Karaman vd., 2010). Örneğin zeytinyağı zengin tekli doymamış yağ asitleri özelliği ile damar sertliğini azaltmakta ve buna bağlı olarak ortaya çıkan kalp krizi riskini düşürmektedir. Ayrıca, natürel zeytinyağı sıcak ve soğuk tüketildiğinde mide asitliğini azaltarak gastrit veya ülsere karsı koruyucu bir rol oynamaktadır. Kemik ve dişlerin gelişmesini hücre ve dokuların yenilenmesini sağlamakta, yaşlanmayı geciktirmektedir (Kavas, 2000; Harwood ve Yaqoop, 2002).

Dünyada giderek artan nüfusa paralel olarak gıda maddeleri tüketimi de artmaktadır. İnsan sağlığında ve beslenmesinde önemli bir yere sahip olan bitkisel besin kaynaklarının tüketimi nüfus artışı ile orantılı olarak artmaktadır. İnsan beslenmesinde kullanılan gıdaların miktarı kadar besin değeri de önemlidir. Son yıllarda besin değeri yüksek ve nitelikli gıda üretimine olan ilgi hızla artmaktadır. Bu bağlamda özellikle antioksidanlar, lifli besinler ve mikro besin maddeleri bakımından zengin bitkisel gıdaların üretimi önem kazanmaktadır. Bu tür besin değeri yüksek gıdaların kanser, damar ve kalp hastalıklarının ortaya çıkışını önlemede etkin olduğu bilinmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi zeytin bu bağlamda insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir. Yüksek verimin yanı sıra yüksek kalitede ürün (zeytin/zeytinyağı) eldesinin gübreleme çalışmaları ile mümkün olabileceği düşünülmektedir. Toprak yönetimi ve gübreleme çalışmalarının amacı topraktan bitkiye, bitkiden hayvan ve insanlara besin maddelerinin kontrollü bir şekilde taşınmasını sağlamaktır. Mikro besin elementleri bitkiler tarafından çok az miktarlarda alınmasına rağmen bitki metabolizmasında önemli işlevlere sahiptir. Bu elementlerden biri de bor'dur (Deliboran ve Savran, 2017). Bor, bitkilerin gelişebilmesi için mutlak gerekli olan mikro besin elementlerinden birisidir. Bu nedenle mutlak gerekli mikro besin elementleri arasında bulunan bor, noksanlık ve toksisite belirtileri ile en yaygın olarak görülmektedir. Böyle olunca da borun bitki beslemede ki rolü oldukça dikkat gerektiren bir konum kazanmaktadır.

Meyve ağaçlarında çiçek tomurcuğu, çiçek ve meyve gibi generatif organların bor kapsamı vegetatif organlara göre çok daha yüksektir (Nymora vd., 1997; Perica vd., 2001a; Perica vd., 2001b). Bor elementi fotosentez sonucu oluşan taşınabilir şekerlerle birleşerek hücre dışına taşınmaktadır. Çalışmalar meyve ağaçlarında borun sorbitol ve mannitol gibi şeker alkolleriyle kompleks yaparak taşındığını ortaya koymuştur (Brown ve Hu, 1996). Bu nedenle yapraktan uygulanan bor floem yoluyla bazı türlerde kolayca taşınabilmektedir. Bazı meyve türlerinde bol ürün alınması, ekolojik koşulların uygunluğuna ve yetiştiricilik tekniklerinin doğru yapılmasına bağlı olduğu kadar, açan çiçeklerin meyve tutumunun da fazla olmasına bağlıdır. Bu bakımdan meyve yetiştiriciliğinde dışsal bor uygulamasının büyük önemi bulunmaktadır (Deliboran ve Savran, 2017). Meyve ağaçlarında dışsal bor uygulamalarının verim üzerine etkisi ilk kez Batjer ve Thompson (1949) tarafından bildirilmiştir. Daha sonraki yıllarda yapılan çeşitli araştırmalarla değişik meyve türlerinde borun verim üzerine etkisi doğrulanmış olup, 2000'li yıllarda da çalışmaların yeniden yoğunlaştığı görülmektedir. Bor noksanlığı göstermeyen ağaçlara sonbahar ve ilkbaharda bor püskürtülmesi çeşitli meyve türlerinde meyve tutumunu arttırmaktadır. Bor hücre bölünmesini ve nükleik asit sentezlenmesini arttırarak meyve tutumunu olumlu etkilemektedir (Faust, 1989).

Sonuç olarak zeytin/zeytinyağı verim ve kalitesinin artırılması bölge çiftçisi ve sonuçta ülke ekonomisi açısından büyük önem arz etmektedir. Bu da ancak mevcut üretim alanlarının beslenme sorunlarının tespit edilmesi ve elde edilecek sonuçlara göre yapılacak gübreleme çalışmaları ile mümkün olabilecektir. Bu çalışma ile Ege bölgesi **zeytin üretiminde %27'lik bir paya sahip İzmir ilindeki zeytin bahçelerinin bor beslenme durumunu toprak-yaprak analizleri ile incelemek, elde edilen sonuçları referans değerlerle karşılaştırmak ve çeşitli nedenlerle ortaya çıkan sorunları saptamak amaçlanmıştır.**

YÖNTEMLER

Araştırma materyalini oluşturan toprak ve yaprak örnekleri, İzmir ilinin Aliağa, Bayındır, Bergama, Dikili, Foça, Karaburun, Kemalpaşa, Menderes, Menemen, Ödemiş, Seferihisar, Selçuk, Tire, Torbalı, Urla ilçelerinde zeytin üretimi yapılan bahçelerden eş zamanlı olarak alınmıştır. Alınan örnek sayıları ile üretim alanları Tablo 1'de yer almaktadır.

Örnekleme metodu, örnek alınan yerlerin seçimi ve toprak örneklerinin alınması

İzmir ilinde yaprak ve toprak analizlerine dayalı tarama (sörvey) çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 129 farklı zeytin bahçesinden 129 adet toprak ve 129 adet yaprak örneği eş zamanlı olarak alınmıştır. Yaprak örnekleri Kasım Aralık aylarında, bahçeyi temsil edecek şekilde farklı ağaçlardan Doğu, Güney, Batı ve Kuzey yönleri olmak üzere ağaçların 4 farklı yönünden, ağaç tacının orta kısmına gelen bir yıllık dallardan karşılıklı yaprak çiftinin alınması şeklinde, toplamda 50 adet olmak üzere sapları ile birlikte koparılarak (Doren ve Aydın, 2009), toprak örnekleri de eş zamanlı olarak 0-30 cm derinliğinden alınmıştır. Örnek alma işlemi GPS ile koordinatlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. İzmir ilinden toplanan toprak ve bitki örnekleri sayısı ve ilçelere göre dağılımı

İlçeler	Toprak Örneği Sayısı	Toprak Örneklerin Dağılımı	Yaprak Örneği Sayısı	Yaprak Örneklerinin Dağılımı
	(adet)	(%)	(adet)	(%)
Aliağa	9	6,98	9	6,98
Bayındır	23	17,83	23	17,83
Bergama	12	9,30	12	9,30
Dikili	8	6,20	8	6,20
Foça	2	1,55	2	1,55
Karaburun	4	3,10	4	3,10
Kemalpaşa	10	7,75	10	7,75
Menderes	9	6,98	9	6,98
Menemen	3	2,33	3	2,33
Ödemiş	8	6,20	8	6,20
Seferihisar	7	5,43	7	5,43
Selçuk	10	7,75	10	7,75
Tire	5	3,88	5	3,88
Torbalı	12	9,30	12	9,30
Urla	7	5,42	7	5,42
Toplam	129	100,00	129	100,00

Alınan örneklerin laboratuvar analizlerine hazırlanması

Laboratuvara getirilen toprak örnekleri, taş ve bitki parçacıkları ayıklanarak temiz ambalaj kâğıtları üzerine serilerek havada kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan topraklar tahta tokmaklarla dövülerek 2 mm'lik çelik elekten geçirilmiş, cam kavanozlara konularak etiketlenmiş ve analize hazır hale getirilmiştir. Laboratuara getirilen yaprak örnekleri ise önce çeşme suyu, sonra sırası ile 0.1 N HCl ve 2 defa deiyonize su ile yıkandıktan sonra fazla suları kurutma kağıdı ile alınarak hava sirkülasyonlu kurutma dolabında 70 ºC de 48 saat (sabit ağırlığa gelinceye kadar) kurutularak ve tungsten kaplı değirmende öğütülerek analize hazır duruma getirilmiştir.

Toprak analiz metotları

Toprak örneklerinin kum, silt ve kil fraksiyonları hidrometre yöntemine göre, toprak reaksiyonu (pH) saturasyon çamurunda cam elektrotlu pH metre ile, elektriksel iletkenlik ($ECx10^6$ µmhos cm^{-1}) yine saturasyon çamurunda elektriki geçirgenlik aleti ile, kireç ($CaC0_3$%) Scheibler Kalsimetresiyle volümetrik olarak, organik madde (%) Walkey-Black metoduyla, alınabilir kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum 1 N amonyum asetat (pH=7.0) ile ekstrakte edilerek süzekteki Ca, Mg, Na ve K miktarının ICP-OES ile ölçülmesi sonucunda Tüzüner, (1990) tarafından bildirildiği şekilde belirlenmiştir. Alınabilir fosfor Olsen'in $NaHCO_3$ metoduyla, alınabilir demir, çinko, mangan ve bakır Lindsay ve Norvell (1978)'e göre 0.005 M DTPA+0.01 M $CaCl_2$+0.1 M TEA (pH:7.3) ile ekstraksiyondan sonra ICP- OES (Varian-Vista) ile, alınabilir bor miktarı ise Gupta (1967) ile Gestring ve Soltanpour (1981) tarafından önerilen sıcak su ekstraksiyon yöntemi ile belirlenmiş ve ölçümler ICP-OES ile yapılmıştır (Kacar, 1982).

Bitki Analiz Metotları

Öğütülen bitki kısımlarından 0.3 g alınıp kapalı sistem mikrodalga cihazında (Cem MarsXpress) 5 ml %65'lik HNO_3 ve 3 ml dH_2O ile çözündürüldükten sonra son hacimleri ultra deiyonize su ile 25 ml'ye tamamlanmış ve mavi bantlı filtre kağıdından süzülmüştür. Elde edilen süzüklerdeki B ve diğer

besin elementlerinin konsantrasyonu ICP-OES (Varian, Vista) ile belirlenmiştir. Mineral konsantrasyonlarının ölçümleri Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST, Gaithersburg, MD, USA)'nden temin edilen referans bitki materyallerindeki ilgili minerallerin sertifikalı değerleri ile kontrol edilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Araştırma alanında zeytin tarımı yapılan bahçelerden alınan toprakların en düşük, en yüksek ve ortalama pH, EC, kireç ve organik madde değerleri ise Tablo 2'de, ekstrakte edilebilir bor, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum, kalsiyum, sodyum, demir, bakır, çinko ve mangan konsantrasyonları ise Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 2. Toprak örneklerinin bünye, pH, EC, kireç ve organik madde değerleri en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri

Değerler	Bünye			pH	EC	Kireç	OM
	Kum	Kil	Silt				
		(%)			$(dS\ m^{-1})^{-}$	(%)	(%)
En düşük	19,52	6,88	6,72	5,36	0,08	1,16	0,97
En yüksek	78,40	58,88	49,44	8,12	0,90	73,22	3,78
Ortalama	48,30	24,64	26,96	7,09	0,37	12,52	2,01
Basıklık	-0,93	-0,90	4,38	-0,50	-0,72	3,32	0,33
Çarpıklık	-0,32	0,27	1,34	-0,81	0,48	1,90	0,72
Ortanca	57,68	19,60	20,72	7,34	0,34	3,90	1,89
StdS	14,45	12,32	9,03	0,68	0,20	15,63	0,57
Varyans	207,05	150,64	80,88	0,46	0,04	242,32	0,32
DK	25,87	55,89	41,02	9,60	55,27	129,59	28,54

Tekstür: Toprakların kum, kil, silt içerikleri sırasıyla %19,52-78,40; %6,88-58,88; %6,72-49,44 arasında değişmiştir (Tablo 2). Analiz sonuçlarına ve Anonymus, (1951)'e göre, çalışma alanı topraklarının %51.16'sı kumlu-tın, %17.05'sı killi-tın, %15.50'si kumlu-killi-tın, %8.53'ü killi, % 3,88'i tınlı, %3.10'u kumlu killi ve geriye kalanı ise tınlı kumlu bünyeye sahiptir (Tablo 4). Zeytin iyi havalanan, taban suyu yüksek olmayan, tınlı, killi-tınlı, kumlu-tınlı bünyeye sahip topraklarda (Kacar ve Katkat 1999), genellikle hafif bünyeli (%34-65 kum, %24-28 kil) topraklarda (Özbek, 1981; Mengel ve Kirkby, 1987) daha iyi gelişim göstermektedir. Kumlu-tından killi-tına kadar değişik bünyeli toprakların zeytin yetiştiriciliği için uygun olduğu düşünüldüğünde (Çolakoğlu, 1985) ve çalışmadaki tekstür sınıfları bir bütün olarak dikkate alındığında büyük çoğunluğunun hafif bünyeli olduğu ve zeytin tarımına uygun oldukları anlaşılmaktadır. Zeytinin beslenme durumun saptanması amacıyla yapılan bazı çalışmalarda toprakların İzmir ilinde killi-tın (Aydoğdu, 2011); Gemlik bölgesinde tınlı ve killi-tın (Uysal vd., 2011), Armutlu yarımadasında killi-tın, tınlı ve kumlu (Uysal vd., 2016); Kapıdağ yarımadasında tınlı ve killi-tınlı (Sağlam vd., 2008); Derik bölgesinde ise tınlı ve killi-tınlı (Doran vd., 2008) bünyeye sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3. Toprak örneklerinin ekstrakte edilebilir bor, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum, sodyum, demir, bakır, çinko ve mangan konsantrasyonları değerleri en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri

Değerler	B	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Cu	Zn	Mn
					(mg kg^{-1})					
En düşük	0,20	1,12	32,62	281	40,35	1,09	2,82	0,41	0,36	3,47
En yüksek	5,24	71,27	936,85	7016	987,50	140,68	92,81	20,60	9,15	78,60
Ortalama	1,04	23,63	218,79	3024	233,56	16,12	19,86	3,31	1,86	21,12
Basıklık	10,63	-0,88	3,58	-1,31	2,73	12,05	2,70	8,45	6,46	2,93
Çarpıklık	2,18	0,46	1,61	0,39	1,78	3,11	1,62	2,66	2,21	1,68
Ortanca	0,97	20,10	160,86	2684,27	148,38	5,54	12,39	2,12	1,43	16,41
StdS	0,68	16,11	164,50	2140,39	206,68	23,56	17,28	3,25	1,47	13,99
Varyans	0,46	257,64	26849,64	4545486,29	42382,40	550,92	296,41	10,45	2,14	194,16
DK	67,81	68,23	76,94	71,43	89,90	154,98	88,43	100,89	81,24	66,84

pH: Toprakların pH değeri 5,36 ile 8,12 arasında değişmiştir (Tablo 2). Yapılan değerlendirmeye göre toplam alan içinde toprakların %46.51'i hafif alkali, %27.91'i nötr, ve %24.03'ü orta asit, %1,55'i alkali karakterdedir (Tablo 4). Zeytin ağacının geniş bir toprak reaksiyonunda yetişebildiği (Hartmann ve Lilleland, 1966; Özbek, 1981; Llamas, 1984); hafif asidik (pH 6.5) ve hafif alkali (pH 7.8) topraklarda iyi gelişim gösterdiği ve araştırma alanı topraklarının %46.51'nin hafif alkali ve %27.91'nin nötr karakterde olduğu dikkate alındığında bölge topraklarının bu açıdan zeytin tarımına uygun olduğu anlaşılmaktadır. Alkali reaksiyon gösteren topraklarda (%1.55) pH'yı düşürmek amacıyla kontrollü olarak sonbaharda tercihen çiftlik gübresi ile birlikte toz kükürt uygulanmalı veya fizyolojik asit karakterli gübreler kullanılmalıdır. Zeytinin beslenme durumun saptanması amacıyla yapılan bazı çalışmalarda toprakların Batı Anadolu Bölgesi'nde nötr ile orta alkali; Gemlik bölgesinde nötr ve hafif alkalin karakterli, (Uysal vd.,2011), Armutlu yarımadasında asit karakterde (Uysal vd., 2016); Kapıdağ yarımadasında büyük çoğunluğunun hafif ve orta asit (Sağlam vd., 2008); İzmir (Aydoğdu, 2011), Derik (Doran vd., 2008) ve Urfa (Söylemez vd., 2017) illerinde hafif alkali olduğu belirlenmiştir.

EC: EC değerleri 0,08 ile 0,90 dS m^{-1} arasında değişmiştir (Tablo 2). Anonymous (1951)'a göre toprakların %100'nün tuzsuz sınıfında yer aldığı (Tablo 4) ve zeytin ağaçlarının tuza orta derecede mukavim bitkiler (Özbek, 1981; Llamas, 1984) olduğu göz önüne alındığında, araştırma alanı topraklarının tuzluluk açısından zeytin yetiştiriciliğine sorun teşkil etmeyeceği, herhangi bir tuzluluk sorununun şimdilik yaşanmadığı söylenebilir. Kasırga (2009), Gemlik çeşidi için Na kaynaklı tuzluluk zararının başladığı noktanın 4.0 dS m^{-1} ile 8.0 dS m^{-1} arasında bulunduğunu, NaCl tuzunun diğer önemli bileşeni olan Cl elementi ele alındığında ise bitki analiz sonuçları Cl kaynaklı olası tuzluluk zararının başladığı noktanın köklerde kontrol uygulaması ile 4.0 dS m^{-1} arasında, yapraklarda ise 4.0 dS m^{-1} ile 8.0 dS m^{-1} arasında olduğunu ifade etmektedir. Zeytinin beslenme durumun saptanması amacıyla yapılan bazı çalışmalarda Batı Anadolu Bölgesi (Turan vd., 2013), İzmir (Aydoğdu, 2011) ve Urfa illerinde (Söylemez vd., 2017), Kapıdağ yarımadasında (Sağlam vd., 2008) toprakların tamamı tuzsuz sınıfında yer alırken Armutlu yarımadasında ise zeytinliklerin %96'sı tuzsuz sınıfında (Uysal vd., 2016) yer almıştır. Derik bölgesinde zeytinliklerin çözünebilir tuz içerikleri %0.28-%0.40 arasında değişim göstermiş ve çoğunlukla az tuzlu (Doran vd., 2008) sınıfında belirlenmiştir.

Tablo 4. Topraklarının pH, EC, kireç ve organik madde yönünden durumu ve dağılımı

Besin Elementi	Sınır Değer	Değerlendirme	Toplam Örnek Sayısı	Dağılımı
	(mg kg^{-1})		(adet)	(%)
Bünye (Anonymous, 1951)		Kumlu Tın	66	51,16
		Tınlı	5	3,88
		Kımlu Killi Tın	20	15,50
		Killi	11	8,53
		Kumlu Killi	4	3,10
		Killi Tın	21	17,05
		Tınlı Kumlu	1	0,78
pH	<5,1	Kuvvetli asit	0	0,00
	5,1-6,6	Orta asit	31	24,03
	6,6-7,3	Nötr	36	27,91
	7,4-7,9	Hafif alkali	60	46,51
	7,9-8,5	Alkali	2	1,55
	>8,5	Kuvvetli alkali	0	0,00
EC (dS m^{-1}) (Anonymus, 1951)	<2,5	Tuzsuz	129	100,0
	2,6-4,5	Hafif tuzlu	0	0,0
	4,6-6,9	Orta tuzlu	0	0,0
	7,0-10	Yüksek tuzlu	0	0,0
	>10	Aşırı tuzlu	0	0,0
Kireç (%) (Evliya, 1964)	<2,5	Düşük	51	39,53
	2,6-5,1	Kireçli	21	16,28
	5,1-10,1	Yüksek	13	10,08
	10,1-20,0	Çok yüksek	15	11,63
	>20,0	Aşırı	29	22,48
OM (%) (Thun vd., 1955)	0-2	Humusca fakir	73	56,59
	2-5	Az humuslu	56	43,41
	>5	Humuslu	0	0,00

Kireç: Toprakların kireç içerileri %1,16 ile %73,22 arasında değişmiş (Tablo 2) ve Evliya, (1964)'e göre toprakların %39.53'ü düşük, %16.28'i kireçli, %10.08'i yüksek, %11.63'ü çok yüksek ve %22.48'i aşırı sınıfında yer almıştır (Tablo 4). Zeytin genellikle yoksul toprakların varsıl bitkisi olarak bilinir, kireçli topraklarda gayet iyi gelişir (Kaçar ve Katkat, 1999). Zeytinin kireç bakımından geniş bir sınıra tolerans gösterdiği ve verimliliğinden bir şey kaybetmediği bilinmektedir (Çolakoğlu, 1985). Bununla beraber en iyi gelişmeyi %9-19 oranında yani orta derecede kireç içeren topraklarda gösterir (Hartmann ve Lilleland, 1966; Llamas, 1984; Mengel ve Kirkby, 1987). Çalışma sonucunda İzmir'deki zeytinliklerin %39.53'nün düşük kireç içerdiği görülmüştür. Zeytin gerçekte geniş toprak reaksiyonunda yetişebilen, kireçe tolerans gösteren ve kuraklığa dayanıklı bir bitkidir. Ancak, kaliteli ve bol ürün almak özel şartların karşılanmasını gerektirir (Özbek, 1981; Llamas, 1984). Bu nedenle bölgede kireci düşük alanlarda toprak özelliklerini belirlemek koşuluyla ve kireçleme materyalinin özelliklerini de dikkate alarak, uygun miktarda kireçleme yapılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir. Araştırma alanı topraklarının Yaklaşık %60'ı yüksek kireç içermektedir (Tablo 4). Bu nedenle kimyasal gübrelemede özellikle kireç içeriği yüksek olan bu alanlarda kireç oranı düşük gübrelerin seçilmesi ve organik gübre uygulamalarına önem verilmesi gerekmektedir. Zeytinin beslenme durumun saptanması amacıyla yapılan bazı çalışmalarda Batı Anadolu Bölgesinde toprakların %32.84'ü kireç bakımından düşük, % 29.35'i kireçli, % 19.90'ı yüksek ve % 17.91'i de kireç bakımından çok yüksek (Turan vd., 2013); İzmir ilinde %50'si kireççe zengin (Aydoğdu, 2011);

Kapıdağ yarımadasında büyük çoğunluğunun az kireçli seviyesinde olduğu (Sağlam vd., 2008); Derik bölgesinde ise $CaCO_3$ seviyelerinin %5.03-13.41 arasında değişim gösterdiği ve kireççe zengin topraklar sınıfında yer aldığı (Doran vd., 2008) ve Urfa bölgesinde %47.06'sının fazla kireçli, %32.35'inin ise çok fazla kireçli (Söylemez vd., 2017) olduğu, Armutlu yarımadasında ise zeytinliklerin kireç içermediği (Uysal vd., 2016) belirlenmiştir.

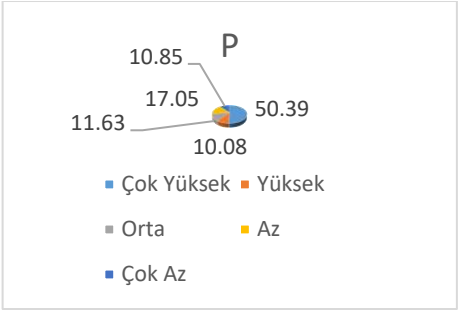
Tablo 5. İzmir ili topraklarının makro elementler yönünden durumu ve dağılımı

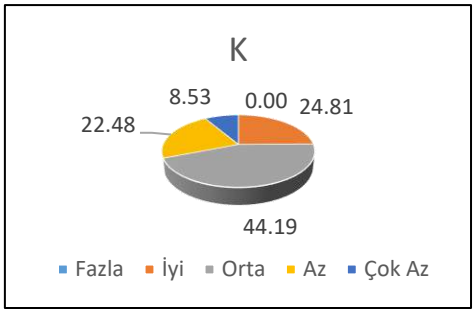
Besin Elementi	Sınır Değer	Değerlendirme	Toplam Örnek Sayısı	Dağılımı
	(mg kg^{-1})		(adet)	(%)
	0-5	Çok az	14	10,85
P	5-10	Az	22	17,05
(mg kg^{-1})	10-15	Orta	15	11,63
(Yurtsever, 1974)	15-20	Yüksek	13	10,08
	>20	Çok yüksek	65	50,39
	<50	Çok az	11	0.00
K	50-100	Az	29	24.81
(mg kg^{-1})	100-300	Orta	57	44.19
(FAO, 1990)	300-1000	İyi	32	22.48
	>1000	Fazla	0	8.53
	<380	Çok az	1	0.78
Ca	380-1150	Az	40	31.01
(mg kg^{-1})	1150-3500	Yeterli	36	27.91
(NH_4-Asetat)	3500-10000	Fazla	52	40.31
	>10000	Çok fazla	0	0.00
	<50	Çok az	5	3.88
Mg	50-160	Az	66	51.16
(mg kg^{-1})	160-480	Yeterli	43	33.33
(NH_4-Asetat)	480-1500	Fazla	15	11.63
	>1500	Çok fazla	0	0.00
	<34	Çok Düşük	112	86.82
Na	34-68	Düşük	11	8.53
(mg kg^{-1})	68-230	Orta	6	4.65
(Loue, 1968)	230-460	Yüksek	0	0.00
	>460	Çok Yüksek	0	0.00

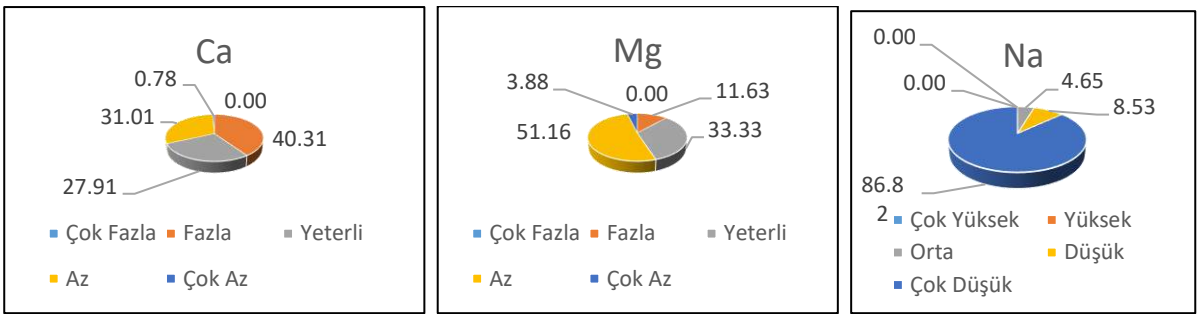
Organik madde: Organik madde içerikleri %0,97 ile %3,78 arasında değişmiş (Tablo 2) ve Thun vd., (1955)'e göre %43.41'i az humuslu, %56.59'u humusça fakir sınıfında yer almıştır (Tablo 4). Analiz sonuçlarına göre zeytinliklerin organik madde kapsamlarının düşük olduğu, oransal olarak da büyük çoğunluğunun az ve çok az sınıfına girdiği sonucu elde edilmiştir. Zeytinin, iyi havalanan ve yeterli miktarda nem bulunan toprakları sevdiği bilinmektedir, bu ortamı yaratan ve ticari gübrelerinin etkinlik derecesini yükselten ahır gübresi topraklara yeterince ve doğru olarak uygulanmalıdır. Ayrıca, toprağın organik ve inorganik gübreleme ile kombine edilerek ideal bir yetişme ortamı oluşturulmalı (Özbek 1981; Çakır ve Çavuşoğlu 1988), toprak organik madde düzeyinin iyileştirilmesi için sürüm tekniklerine, ahır gübresinin yaygın kullanımına ve yeşil gübrelemeye özel önem verilmelidir. Toprakların organik madde içerikleri Batı Anadolu Bölgesinde %26.37'si çok düşük, %58.21'i düşük, %12.44'ü yeterli ve %2.98'i yüksek (Turan vd., 2013); İzmir ili (Aydoğdu, 2011) ve Kapıdağ yarımadasında (Sağlam vd., 2008) tamamı düşük; Gemlik bölgesinde %22.7'i az ve çok az, %47.7'i orta ve %29.7'i yüksek ve çok yüksek düzeyde (Uysal vd., 2011), Armutlu yarımadasında %28.9'u düşük, %30.9'u orta ve %40.2'i yüksek ve çok yüksek düzeyde (Uysal vd., 2016) belirlenmiştir. Derik

bölgesinde %1.29-1.98 arasında değişim gösterirken (Doran vd., 2008), Şanlıurfa ilinde %0.37-2.32 arasında değişmiştir (Söylemez vd., 2017) ve her ikisinde de yetersiz olduğu ifade edilmiştir.

Eksrakte edilebilir P, K, Ca, Mg ve Na: Toprakların ekstrakte edilebilir P içerikleri 1,12 ile 71,27 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve Yurtsever (1974)'e göre %50,39'u çok yüksek, %10,08'i yüksek, %11,63'ü orta, %17,05'i az ve %10,85'i çok az sınıfında yer almıştır. Ekstrakte edilebilir K içerikleri 32,62 ile 936,85 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve FAO (1990)'a göre %24.81'i az, %44.19'u orta, %22.48'i iyi, %8.53'ü fazla sınıfında yer almıştır. Ekstrakte edilebilir Ca içerikleri 281 ile 7016 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve %0.78'i çok az, %31.01'i az, %27.91'i yeterli, %40.31'i fazla sınıfında yer almıştır. Ekstrakte edilebilir Mg içerikleri 40,35 ile 987,50 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve %3.88'i çok az, %51.16'sı az, %33.33'ü yeterli, %11.63'ü fazla sınıfında yer almıştır. Toprakların ekstrakte edilebilir Na içerikleri ise 1,09 ile 140,68 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve Loue, (1968)'e göre toprakların %86.82'si çok düşük, %8.53'ü düşük ve %4.65'i orta seviyede yer almıştır (Tablo 3; 5 ve Şekil 1). Araştırma sonuçları bir bütün olarak değerlendirildiğinde P bakımından toprakların yaklaşık %27.90'ı; potasyum bakımından %69'u; Ca açısından %31.79'u; Mg açısından %55.04'ünde beslenme sorunları yaşanmaktadır. Zeytinde fosfor gereksinimi azot ve potasyum kadar yüksek olmasa da bu ihtiyacın gübreleme ile karşılanması önemlidir (Kacar ve Katkat, 1999). Zeytin ağaçları için toprak reaksiyonundan çok toprağın Ca içeriğinin gelişmeye daha etkili olduğu ve değişebilir kalsiyumun 2000 mg kg^{-1}'dan, fosforun 20 mg kg^{-1}'dan çok, potasyumun ise 100-120 mg kg^{-1} olması gerektiği bildirilmektedir (Hartmann ve Lilleland, 1966; Llamas, 1984; Mengel ve Kirkby, 1987). Bu bağlamda araştırma alanında söz konusu beslenme sorunlarının giderilmesi için fosfor, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gübrelemesine önem verilmesi gerektiği söylenebilir. Zeytinin beslenme durumun saptanması amacıyla Batı Anadolu Bölgesinde yapılan bir çalışmalarda P, K, Ca, Mg içerikleri bakımından toprakların sırasıyla yaklaşık %84; %46; %73; %87'si yeterli ve yüksek sınıfında belirlenmiştir (Turan vd., 2013). Bir diğer çalışmada İzmir ilinde Uslu ve Domat zeytin çeşitlerine ait topraklarda P, K, Ca, Mg içeriklerinin sırasıyla 33.37-75.90 mg kg^{-1} / 33.71-82.12 mg kg^{-1}; 171.61-316.67 mg kg^{-1}/ 214.15-471.52 mg kg^{-1}; 2457.75-4453.63 mg kg^{-1} / 2484.40-5564.6 mg kg^{-1} ve 104.39-215.72 mg kg^{-1} / 112.76-268.89 mg kg^{-1} arasında değiştiği Mg haricinde hepsinin yeterli ve yüksek sınıfında yer aldığı tespit edilmiştir (Aydoğdu, 2011). Derik bölgesinde zeytinliklerin alınabilir P, K, Ca ve Mg içerikleri sırasıyla 13.7-26.6 mg kg^{-1}; 260-460 mg kg^{-1}; 2200-3000 mg kg^{-1} ve 695-1223 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve hepsi yeterli sınıfında belirlenmiştir (Doran vd., 2008). Şanlıurfa ilinde ise alınabilir P, K, Ca ve Mg içerikleri sırasıyla 1.68-22.48 mg kg^{-1}; 228-678 mg kg^{-1} ve 1242-8516 mg kg^{-1}; 127 mg kg^{-1} ile 951 mg kg^{-1} arasında değişmiş, P bakımından yaklaşık %82,35'i az, Ca ve Mg bakımından ise büyük çoğunluğu yeterli ve fazla sınıfında belirlenmiştir (Söylemez vd., 2017).







Şekil 1. Topraklarının P, K, Ca, Mg ve Na düzeylerinin dağılımı (%)

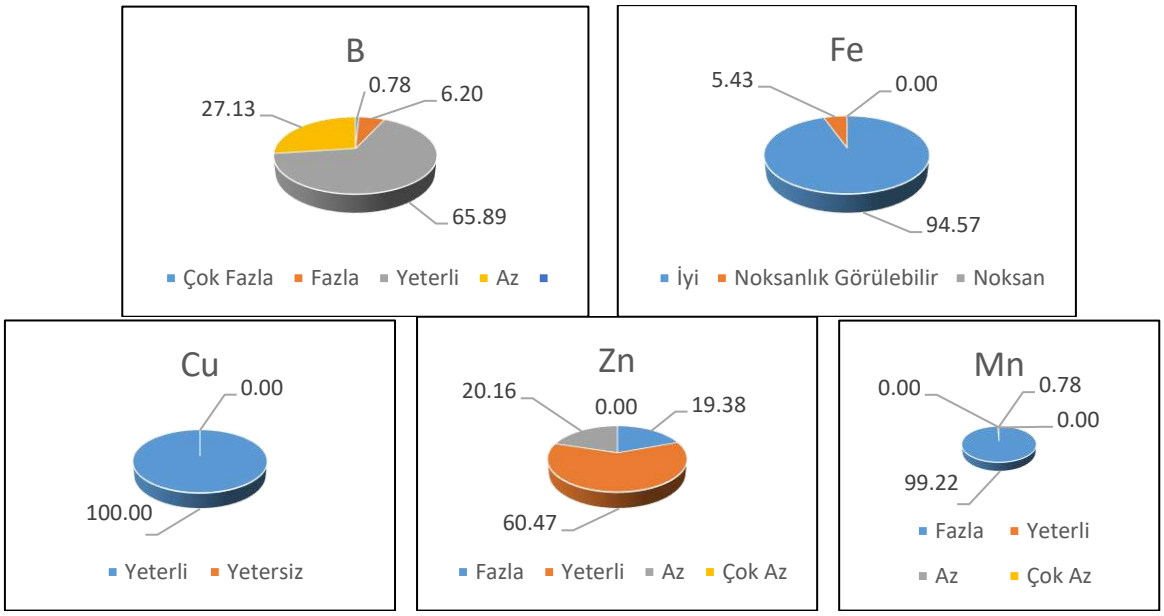
Eksrakte edilebilir B: İzmir ilinde zeytin tarımı yapılan bahçelere ait toprakların ekstrakte edilebilir B içerikleri 0,20 ile 5,24 mg kg^{-1} arasında değişmiştir (Tablo 3). İncelenen toprakların ekstrakte edilebilir B kapsamları Wolf (1971)'a göre değerlendirildiğinde toprakların %27.13'ü az, %65.89'u yeterli, %6.20'si fazla ve %0,78'i çok fazla seviyede yer almıştır (Tablo 6 ve Şekil 2). Toprakların total B kapsamları 20-200 mg kg^{-1} arasında, alınabilir B fraksiyonu ise 0.4-5 mg kg^{-1} arasındadır (Gupta, 1979; Deliboran ve Savran, 2017). Toprakların sıcak su ile ekstrakte edilebilir bor miktarı 0.5 mg kg^{-1}'dan düşük ise bitkiye elverişli bor miktarının yetersiz, 0,5-5 mg kg^{-1} arasında ise yeterli düzeyde olduğu belirtilmektedir (Sillanpaa, 1982; Deliboran ve Savran, 2017). Organik madde içeriği yüksek, ince tekstürlü topraklarda alkali pH'a sahip toprakların adsorbe edilmiş bor içerikleri yüksektir. Toprak pH'sı 8-10'na doğru arttıkça B adsorbsiyonuda artmaktadır. Topraklarda bitkiye yarayışlı borun önemli bir kısmı organik maddeye bağlanmış durumdadır. Organik madde içerikleri yüksek toprakların genellikle bor içerikleri de yüksektir (Deliboran ve Savran, 2017). Bu bağlamda araştırma alanı topraklarının %27,13'ünde B içeriği bakımından yetersiz olduğu, bu bölgelerde bor gübrelemesi ile birlikte organik gübrelemeye önem verilmesi gerektiği düşünülmektedir. Zeytinin beslenme durumun saptanması amacıyla yapılan bazı çalışmalarda toprakların bor içerikleri Batı Anadolu Bölgesinde %32.84'ünün düşük, %63.18'inin yeterli ve %3.98'inin yüksek (Turan vd., 2013); İzmir ilinde bor içerikleri 1.47-5.34 mg kg^{-1}; 1.15-3.87 mg kg^{-1} arasında değiştiği ve yeterli olduğu (Aydoğdu, 2011); Derik bölgesinde zeytinliklerin alınabilir B içerikleri ise 0.37-0.53 mg kg^{-1} değerleri arasında değiştiği ve yetersiz olduğu (Doran ve ark., 2008), Şanlıurfa ilinde ise %100'ünde yetersiz (Söylemez vd., 2017) olduğu belirlenmiştir.

Tablo 6. İzmir ili topraklarının mikro elementler yönünden durumu ve dağılımı

Besin Elementi	Sınır Değer	Değerlendirme	Toplam Örnek Sayısı	Dağılımı
	(mg kg^{-1})		(adet)	(%)
B	<0.5	Az	35	27.13
	0.5-2.00	Yeterli	85	65.89
	2.00-5.00	Fazla	8	6.20
	>5.00	Çok fazla	1	0.78
Fe	<2.5	Noksan	0	0.00
	2.5-4.5	Noksanlık görülebilir	7	5.43
	>4.5	İyi	122	94.57
Cu	<0.2	Yetersiz	0	0.00
	>0.2	Yeterli	129	100
Zn	<0.2	Çok az	0	0.00
	0.2-0.7	Az	26	20.16
	0.7-2.4	Yeterli	78	60.47
	>2.4	Fazla	25	19.38
Mn	<0.2	Çok az	0	0.00

0.2-0.7	Az	0	0.00
0.7-5	Yeterli	1	0.78
>5	Fazla	128	99.22

Eksrakte edilebilir Fe, Cu, Zn ve Mn: Çalışma alanı topraklarının eksrakte edilebilir Fe içerikleri 2,82 ile 92,81 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve sınır değerleri ile yapılan karşılaştırmaya göre toprakların %5.43'ü noksanlık görülebilir, %94.57'si iyi sınıfında yer almıştır. Eksrakte edilebilir bakır içerikleri 0,41 ile 20,60 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve %100'ü yeterli sınıfında yer almıştır. Eksrakte edilebilir çinko içerikleri 0,36 ile 9,15 mg kg^{-1} arasında değişmiş toprakların %20.16'sı az, %60.47'si yeterli, %19.38'i fazla sınıfında yer almıştır. Eksrakte edilebilir mangan içerikleri ise 3,47-78,60 mg kg^{-1} arasında değişmiş toprakların %0.78'i yeterli ve %99.22'si fazla sınıfında yer almıştı (Tablo 3; 6 ve Şekil 2). Zeytinin beslenme durumun saptanması amacıyla Batı Anadolu Bölgesinde yapılan bir çalışmada Fe ve Cu içerikleri bakımından toprakların yaklaşık %35'i; Zn bakımından % 72'si, Mn bakımından ise %11'i düşük ve kritik sınıfında belirlenmiştir (Turan vd., 2013). Bir diğer çalışmada İzmir ilinde Uslu ve Domat zeytin çeşitlerine ait topraklarda Fe içeriğinin 1.43-3.02 mg kg^{-1}/ 1.15-4.13 mg kg^{-1} arasında değiştiği ve tamamının düşük ve kritik; Cu, Zn ve Mn içeriklerinin sırasıyla 1.11-3.31 mg kg^{-1}/ 0.43-2.55 mg kg^{-1}; 0.86-2.66 mg kg^{-1}/0.14-2.76 mg kg^{-1}; 0.76-2.71 mg kg^{-1} /0.43-1.87 mg kg^{-1} arasında değiştiği ve her üç elementin yeterli sınıfında yer aldığı bildirilmiştir (Aydoğdu, 2011). Derik bölgesinde zeytinliklerin alınabilir Fe, Zn, Mn ve Cu içerikleri sırasıyla 6.18-11.3 mg kg^{-1}, 3.14-9.27 mg kg^{-1}; 5.32-8.08 mg kg^{-1} ve 1.63-3.48 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve hepsi yeterli sınıfında belirlenmiştir (Doran vd., 2008). Şanlıurfa ilinde ise toprakların alınabilir Fe ve Cu içerikleri sırasıyla 1.92-4.13 mg kg^{-1} ve 0.85-2.30 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve sırasıyla %100'ü orta ve yeterli düzeyde, Mn ve Zn içerikleri sırasıyla 1.80-6.44 mg kg^{-1} ve 0.18-0.55 mg kg^{-1} arasında değişmiş ve % 100 çok az ve az sınıfında belirlenmiştir (Söylemez vd., 2017).



Şekil 2. Topraklarının B, Fe, Cu, Zn ve Mn düzeylerinin dağılımı (%)

Bitki Analiz Sonuçları

Toprak örnekleri ile eş zamanlı olarak alınan yaprak örneklerinin en düşük, en yüksek ve ortalama element analiz sonuçları Tablo 7'de, yaprakların makro element içeriği ve dağılımı Tablo 8 ve Şekil 3'de, mikro element içeriği ve dağılımı ise Tablo e 9 ve Şekil 4'de verilmiştir.

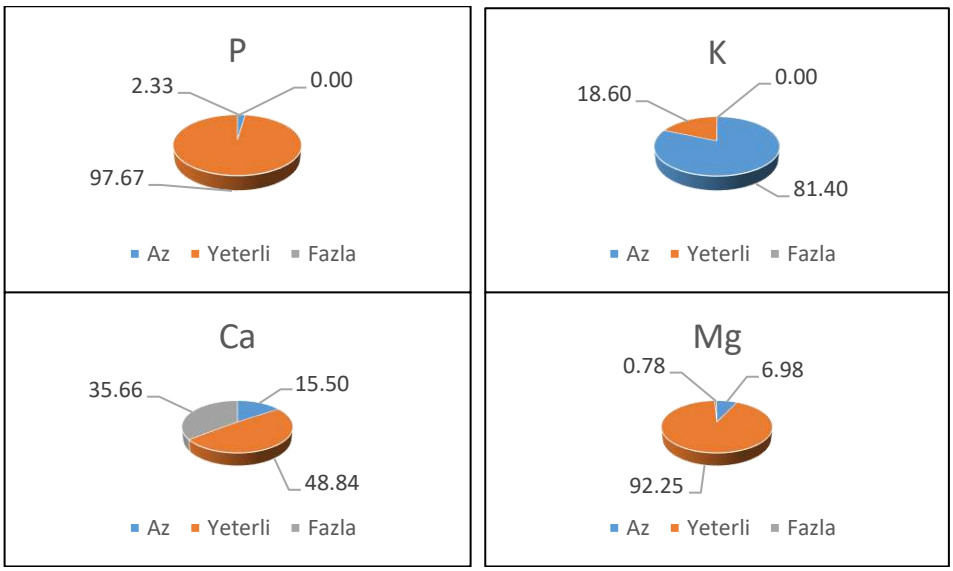
Tablo 7. Yaprak örneklerinin toplam bor, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum, sodyum, demir, bakır, çinko ve mangan konsantrasyonları değerleri en düşük, en yüksek ve ortalama değerleri

Değerler	P	K	Ca	Mg	B	Fe	Cu	Zn	Mn
	(%)				($mg\ kg^{-1}$)				
En düşük	0,04	0,40	0,35	0,04	8,66	23,57	3,06	3,95	8,39
En yüksek	0,28	1,54	2,41	0,31	24,23	201,25	169,52	35,73	105,13
Ortalama	0,13	0,79	1,22	0,13	15,50	96,37	12,36	13,42	27,79

Toplam P, K, Ca, Mg: Zeytin yapraklarının toplam P, K, Ca ve Mg içerikleri sırasıyla; % 0.04-0.28; % 0.40-1.54; % 0.35-2.41; %0.04-0.31 arasında değişmiştir (Tablo 7). Reunters ve Robinson, (1997)'e göre zeytin yapraklarındaki mineral elementlerin sınır değerleri P için %0,10-0,30; K için %1,5-2,0; Ca için % 1,0-1,4; Mg için ise % 0,10-0,20 arasındadır. Jones vd., 1991'e göre ise P için %0,10-0,30; K için %0,90-1,20; Ca için >%1,0; Mg için ise >%0,20 yeterli sınır değerleridir. Araştırma alanı yapraklarının fosfor içerikleri bakımından dağılımı %2.33'ü az, %97.67'si yeterli; potasyum içerikleri bakımından %81.40'ı az, %18.60'ı yeterli; kalsiyum içerikleri bakımından %15.50'si az, %48.84'ü yeterli, %35.66'sı fazla; magnezyum içerikleri bakımından ise %6.98'i az, %92.25'i yeterli, %0.78'i fazla seviyededir (Tablo 8 ve Şekil 3). Toprak örneklerinin %72,10'nun çok yüksek, yüksek ve orta düzeyde, %27,90'nın ise yetersiz düzeyde fosfor içerdiği (Tablo 5) ve yaprak örneklerinin %97,67'sinin yeterli düzeyde fosfor içerdiği dikkate alındığında fosfor bakımından önemli bir beslenme sorunun yaşanmadığı görülmektedir. Potasyum bakımından toprakların yaklaşık %72,88'nin az ve orta düzeyde (Tablo 5), yaprakların %81,40'nın az düzeyde (Tablo 8) potasyum içerdiği dikkate alındığında araştırma alanının %82'sinde potasyum bakımından beslenme sorunlarının yaşandığı söylenebilir. Toprak örneklerinin %31,79'nun çok az ve az düzeyde (Tablo 5) ve yaprakların %15,50'sinde az düzeyde (Tablo 8) kalsiyum içerdiği düşünüldüğünde bahçelerin yaklaşık %16'sında kalsiyum beslenme sorunlarının yaşandığı; magnezyum bakımından ise toprakların %51,16'sının çok az ve az düzeyde (Tablo 5), yaprakların ise %6,98'nin az düzeyde (Tablo 8) magnezyum içerdiği ve söz konusu alanlarda magnezyum beslenme sorunun yaşandığı tespit edilmiştir.

Tablo 8. Yaprak örneklerinin makro element durumu ve dağılımı

Besin Elementi	Sınır Değer	Değerlendirme	Toplam Örnek Sayısı	Dağılımı
	(%)		(adet)	(%)
P	<0.10	Az	3	2.33
	0.10-0.30	Yeterli	126	97.67
	0.30<	Fazla	0	0.00
K	<0.8	Az	105	81.40
	0.8-1.2	Yeterli	24	18.60
	1.2<	Fazla	0	0.00
Ca	<1.00	Az	20	15.50
	1.00-1.40	Yeterli	63	48.84
	1.40<	Fazla	46	35.66
Mg	<0.10	Az	9	6.98
	0.10-0.20	Yeterli	119	92.25
	0.20<	Fazla	1	0.78



Şekil 3. Zeytin yapraklarında P, K, Ca ve Mg düzeylerinin dağılımı (%)

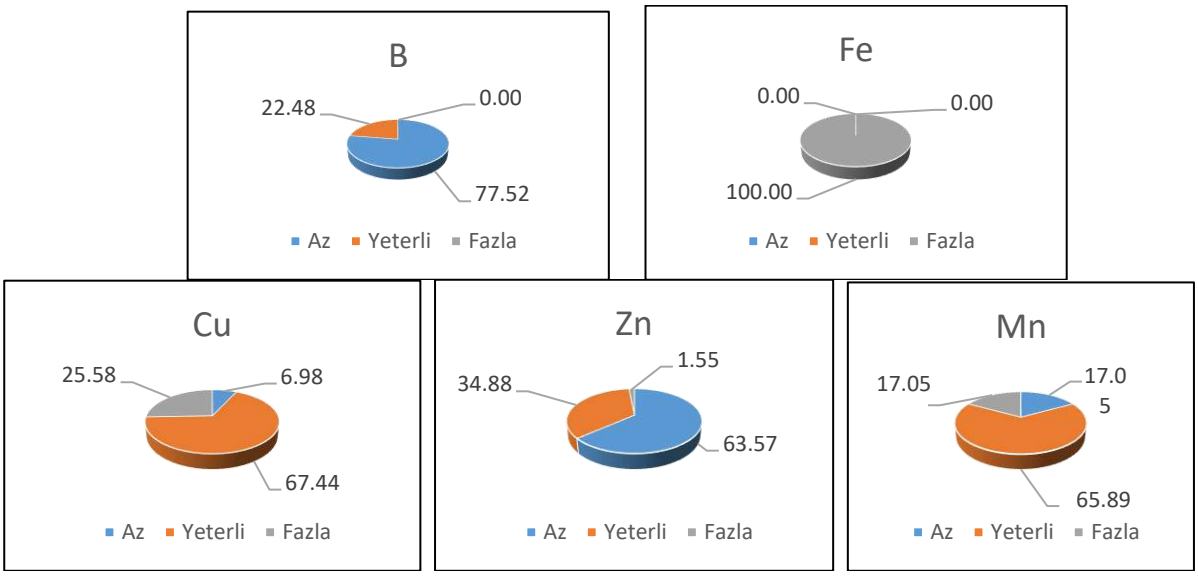
B: Zeytin yapraklarının toplam B içerikleri %8,66-24,23 arasında değişmiş (Tablo 7) ve zeytin yapraklarının bor içerikleri bakımından dağılımı %77.52'si az, %22.48'i yeterli düzeydedir (Tablo 9). Reunters ve Robinson, (1997)'e göre zeytin yapraklarındaki B sınır değerleri 20-150 mg kg^{-1}, Jones vd., (1991)'e göre de 20-75 mg kg^{-1} arasında değişmektedir. Araştırma alanı toprakların %27.13'nün az, %72,87'sinin yeterli, fazla ve çok fazla seviyede bor içerdiği ve yaprakların %77,52'sinin az düzeyde B içerdiği dikkate alındığında İzmir ilinde zeytin yetiştirilen alanların %78'inde bor beslenme sorunlarının yaşandığı anlaşılmaktadır (Tablo 6 ve Şekil 2). Toprakların yaklaşık %73'ünde yeterli bor olmasına rağmen yaprakların %78'inde bor noksanlığının görülmesi toprakta var olan bordan bitkinin faydalanmadığını göstermektedir. Ülkemiz zeytinliklerinin beslenme durumlarını belirleme konusunda yapılan sörvey çalışmalarında, önem sırasına göre en çok B, Zn, K, ve N noksanlıklarının bulunduğu belirlenmiştir (Canözer, 1978; Dikmelik, 1989; Genç vd., 1991; Aksalman vd., 1993; Tekin vd., 1994; Doran ve Aydın, 1999). Özbek (1981), bor noksanlığı görülen meyve ağaçlarına, bu elementin noksanlık sınırı ile zehir etkisi gösterdiği sınırın birbirine çok yakın olması sebebiyle topraktan uygulanmasının sakıncalı olabileceğini, bu nedenle borun yapraktan püskürtülerek verilmesi ile meyve ve yapraklarda istenilen bor düzeylerinin daha kolay sağlanabileceğini bildirmiştir. Boraks veya borik asit çözeltisi halinde yapraklara %0.15-0.24' lük konsantrasyonlarda püskürtülmesiyle birçok meyve türünde ortaya çıkan bor noksanlığının giderilebileceğini bildirmiştir. Perica vd., (2001a), çalışmada verim çağındaki Manzanillo zeytin çeşidinin değişik organlarındaki bor hareketi, manitol ve glukoz konsantrasyonları ve B uygulamasının çözünebilir karbonhidratlar üzerindeki değişim etkilerini etiketli B kullanarak incelemişlerdir. 10B uygulaması ile muamele edilmiş çeşitli yaşlardaki yapraklardan uygulamayı takiben önemli oranda 10B çıkışı olduğunu ve çiçek salkımları ile meyvelerinde içinde bulunduğu uygulama yapılmayan komşu organlarda önemli oranda 10B artışının gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Sonuçlar, B' un değişik yaştaki yapraklardan taşınabildiğini ve zeytinde yapraktan uygulanan B'un floem içerisinde taşınabilir olduğunu ispatlamıştır. Çözünebilir karbonhidrat analizi, analiz edilen tüm organlarda manitol ve glikozun baskın şekerler olduğunu ve yapraklardaki mannitol konsantrasyonunun tüm B taşınımını hesaplamak için yeterli olduğunu saptamıştır.

Tablo 9. Yaprak örneklerinin mikro element durumu ve dağılımı

Besin Elementi	Sınır Değer	Değerlendirme	Toplam Örnek Sayısı	Dağılımı
	(mg kg^{-1})		(adet)	(%)
B	<20	Az	100	77.52
	20-150	Yeterli	29	22.48

	150<	Fazla	0	0.00
Fe	<30	Az	0	0.00
	30-40	Yeterli	0	0.00
	40<	Fazla	129	100.00
Zn	<15	Az	82	63.57
	15-30	Yeterli	45	34.88
	30<	Fazla	2	1.55
Mn	<20	Az	22	17.05
	20-35	Yeterli	85	65.89
	35<	Fazla	22	17.05
Cu	<4	Az	9	6.98
	4-10	Yeterli	87	67.44
	10<	Fazla	33	25.58

Fe, Cu, Zn ve Mn: Zeytin yapraklarının toplam Fe, Cu, Zn ve Mn içerikleri sırasıyla; %23.57-201.25; %3.06-169.52; %3.96-35.73; %8.39-105.13 arasında değişmiştir (Tablo 7). Zeytin yapraklarının demir içerikleri bakımından dağılımı %100.00'ü fazla; çinko içerikleri bakımından %63.57'si az, %34.88'i yeterli, %1.55'i fazla; mangan içerikleri bakımından %17.05'i az, %65.89'u yeterli, %17.05'i fazla ve bakır içerikleri bakımından ise %6.98'i az, %67.44'ü yeterli, %25.58'i fazla seviyededir (Tablo 9 ve Şekil 4). Toprak örneklerinin %5.43'ünün noksanlık gösterebilir düzeyde demir içerdiği (Tablo 6) ve yaprak örneklerinin 100'nün fazla düzeyde (Tablo 9) demir içerdiği düşünüldüğünde demir bakımından beslenme sorununun yaşanmadığı anlaşılmaktadır. Toprakların %20,16'sının az düzeyde çinko içerdiği (Tablo 6) ve yaprakların %63.57'sinde az düzeyde (Tablo 9) çinko içerdiği göz önüne alındığında ciddi çinko beslenme sorunlarının yaşandığı tespit edilmiştir. Bakır ve mangan açısından ise toprakların %100'nün yeterli seviyede olması (Tablo 6) ve yaprakların bakır için %6,98'inde, mangan için ise %17.05'inde az düzeyde olması (Tablo 9) küçük oranda olsa da bakır ve mangan beslenme sorunlarının yaşandığı görülmektedir.



Şekil 4. Zeytin yapraklarında B, Fe, Cu, Zn ve Mn düzeylerinin dağılımı (%)

SONUÇLAR

İzmir ilinde zeytin tarımı yapılan alanların bor beslenme durumu ve toprakların bazı özellikleri incelenmiş, elde edilen sonuçların zeytin tarımına olan etkileri değerlendirilmeye alınmıştır. Araştırmanın sonuçlarına göre; araştırma alanı topraklarının büyük çoğunluğu kumlu-tın ve killi-tın bünyeye sahiptir, organik madde içeriği düşüktür. Hafif alkalin, nötr ve orta asit özelliğine sahip topraklar

tuzsuz sınıfında yer almıştır. Zeytin ağacının geniş bir toprak reaksiyonunda yetişebildiği, hafif asidik ve hafif alkali topraklarda iyi gelişim gösterdiği dikkate alındığında bölge topraklarının bu açıdan zeytin tarımına uygun olduğu görülmektedir. Araştırma alanı topraklarının büyük çoğunluğu yüksek kireç içerdiğinden kimyasal gübrelemede özellikle kireç oranı düşük gübrelerin seçilmesine özen gösterilmelidir. Zeytinin, iyi havalanan ve yeterli miktarda nem bulunan toprakları sevdiği dikkate alındığında bu ortamı yaratan ve ticari gübrelerinin etkinlik derecesini yükselten ahır gübresi topraklara yeterince ve doğru olarak uygulanmalı, ayrıca, toprak organik ve inorganik gübreleme ile kombine edilerek ideal bir yetişme ortamı oluşturulmalı, toprak organik madde düzeyinin iyileştirilmesi için sürüm tekniklerine, ahır gübresinin yaygın kullanımına ve yeşil gübrelemeye özel önem verilmelidir.

Araştırma sonuçları fosfor, potasyum, kalsiyum ve magnezyum bakımından bir bütün olarak değerlendirildiğinde sırasıyla toprakların yaklaşık %27.90'ı; %69'u; %31.79'u ve %55.04'ünde beslenme sorunları yaşandığı dikkati çekmektedir. Zeytinde fosfor gereksinimi azot ve potasyum kadar yüksek olmasa da bu ihtiyacın gübreleme ile karşılanması önemlidir. Zeytin ağaçları için toprak reaksiyonundan çok toprağın Ca içeriğinin gelişmeye daha etkili olduğu ve değişebilir kalsiyumun 2000 mg kg^{-1}'dan, fosforun 20 mg kg^{-1}'dan çok, potasyumun ise 100-120 mg kg^{-1} olması gerektiği bilinmektedir. Bu bağlamda araştırma alanında söz konusu beslenme sorunlarının giderilmesi için fosfor, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gübrelemesine önem verilmesi gerektiği söylenebilir.

Araştırma sonuçları bor, çinko, demir, bakır ve mangan bakımından bir bütün olarak değerlendirildiğinde B ve Zn bakımından ciddi beslenme sorunlarının yaşandığı dikkati çekmektedir. Yine Cu ve Mn bakımından da çok ciddi oranda olmasa da beslenme sorunlarının yaşandığı saptanmıştır. Toprakların yaklaşık %73'ünde yeterli bor olmasına rağmen yaprakların %78'inde bor noksanlığının görülmesi toprakta var olan bordan bitkinin faydalanmadığını göstermektedir. Bu bağlamda araştırma alanında söz konusu beslenme sorunlarının giderilmesi için özellikle bor, çinko, bakır ve mangan gübrelemesine önem verilmesi gerekmektedir. Bor noksanlığı görülen meyve ağaçlarına, bu elementin noksanlık sınırı ile zehir etkisi gösterdiği sınırın birbirine çok yakın olması sebebiyle topraktan uygulamanın hassasiyetle yapılması gerektiği, zeytinde yapraktan uygulanan borun floem içerisinde kolaylıkla taşınabilmesi nedeniyle borun yapraktan püskürtülerek verilmesi ile meyve ve yapraklarda istenilen bor düzeylerinin daha kolay sağlanabileceğini düşünülmektedir.

İzmir ilinde gerçekleştirilen bu çalışmanın sonuçları dikkate alındığında, etkili gübreleme programı, yöntemi ve zamanının son derece önemli olduğu anlaşılmaktadır. Zeytin tarımında kaliteli ve yüksek verimli üretimin dengeli gübreleme, organik gübre ilavesi ve diğer teknik uygulamaların titizlikle yapılması ile mümkün olabileceği düşünülmektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Akçiçek E., Ötles S., Zeytin ağacı ürünleri ve sağlık. Ulusal Zeytin Kongresi, 22-25 Şubat, Akhisar, Türkiye, s: 163-172, 2011. Aksalman A., Dikmelik Ü., Püskülcü G., Özgen N., Aydın yöresi zeytinlerinin beslenme durumunun tespiti (Sonuç Raporu). Zeytincilik Araştırma İstasyonu, İzmir, 1993. Anonymous, Soil Survey Staff. Soil Survey Manuel, Agricultural Research Administration, Department of Agriculture Handbook, No:18, Gount Point Office Washington, USA, 340-377, 1951. Anonim, www.faostat.fao.org (siteye erişim tarihi 02.03.2014), 2014b. Aydoğdu E., Domat ve Uslu zeytin çeşitlerinde yaprakların besin element içerikleri ve bunların mevsimsel değişimlerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 2011. Brown P. H., Hu H. Phloem mobility of boron in species dependent: evidence for phloem mobility in sorbitol-rich species. Ann. Bot., 77: 497-505, 1996. Batjer L. P., Thompson A. H., Effect of bone acid sprays applied during bloom opon the set of pear fruits, Proc Amer Soc Hort Sci, 53: 141-142, 1949. Canözer Ö., Ege Bölgesi önemli zeytin

çeşitlerinin besin element statüleri ve toprak-bitki ilişkileri. Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, Bornova, İzmir, (UzmanlıkTezi), 1978. Çakır M., Çavuşoğlu A., Modern zeytincilik (Çeviri). T.O.K.B. Yayın No: 1, Ankara, 1988. Çolakoğlu H., Gübre ve gübreleme. Ege Üniv. Zir. Fak. Teksir, 17:1. Bornova, İzmir, 1985. Deliboran A., Savran Ş., Bor, bitki fizyolojisindeki önemi ve meyve ağaçlarında kullanımı. 5. Uluslararası Katılımlı Toprak ve Su Kaynakları Kongresi, Kırklareli, 2017. Dikmelik Ü., arklı yaşlardaki memecik zeytin ağaçlarında dane ve budama artıkları ile topraktan kaldırılan azot, fosfor, potasyum miktarlarının saptanması konusunda bir araştırma. Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, Yayın No:31, Bornova, İzmir, 1984. Doran İ., Koca Y. K., Pekkolay B., Mungan M., Derik yöresi zeytinliklerinin beslenme durumunun tespiti. Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 21(1): 131-138, 2008. Doran İ., Aydın R., İçel yöresi zeytinliklerinin beslenme durumunun tespiti. Anadolu, J. of AARI 9 (1), 105-130, İzmir, 1999. Evliya H., Kültür bitkilerinin beslenmesi. A.Ü. Zir. Fak. Yayınları. Sayı 36, 1964.

FAO, Micronutrient, Assessment at the Country Level:An International Study. FAO Soil Bulletin by Sillanpaa. Rome, 1990. Faust M., Physiology of temperate zone fruit trees AWiley-Interscience Publication John Wiley and Sons 338 p, 1989. Gupta U.C., Boron nutrition of crops, Adv. Agronomy, 31, 2373-307, 1979. Gestring W.D., Soltanpour P.N., Evaluation of wet and dry digestion methods for boron determination in plant samples by ICP-AES. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 12:743-753, 1981. Genç Ç., Moltay İ., Soyergin S., Fidan A. E., Sütçü A., Marmara bölgesi sofralık zeytinlerinin beslenme durumu. Bahçe. 20: 1-2. Yalova, 1991. Harwood J. L., Yaqoop P., Nutritional and health aspects of olive oil. European Journal of Lipid Science and Technology, 104:685-697, 2002. Hartmann H. T., Lilleland O., Olive nutrition temperate to tropical fruit nutrition (Ed: N. F. Childers) Hort. Pub. Rutgers, Chapter X. The State Uni. New Jersey., 1966. IOC, 2014. http://www.internationaloliveoil.org/erişim tarihi.29.08.2014 .Jones J. R, Wolf B., Mills H. A., 1991. Plant analysis handbook: A practical sampling, preparation, analysis, and interpretation Guide. Micro-Macro Publishing, Athens, GA. Micro-Macro Publishing, 1991. Kacar B., Gübreler ve gübreleme tekniği. T.C. Ziraat Bankası Kültür Yayınları. Ankara, 1982. Kacar B., Yapraktan bardağa çay. T.C. Ziraat Bankası Kültür Yayınları. No:23, Ankara, 1992. Kacar B., Katkat A.V., Gübreler ve gübreleme tekniği. Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı Yayın No. 144, VİPAŞ Y. No: 20, 1999. Kasırga E., Tuzluluğun Gemlik zeytin (Olea europaea L.) çeşidine etkilerinin incelenmesi. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. ZTO-YL–2009–0003, 2009. Kavas A., Sağlıklı yasam için doğru beslenme. Literatür Yayınları No: 37. Literatür
Yayıncılık Dağıtım, İstanbul, 2000. Loue A., Diagnostic pétiolairem de prospection. etudes sur la nutrition etla fertilisation potassiques de la vigne. Sociéte Commerciale des Potasses d' Alsace Services Agronomiques, 31- 41p, 1968. Kacar B., Katkat A.V., Gübreler ve gübreleme tekniği. VİPAŞ Yayınları, No.20, s.472-489, Bursa, 1999. Lindsay W. L., Norwell W. A., Development of a DTPA soil test for zinc, ıron, manganese and copper. Soil Science Society of America Journal, 42:421-428, 1978. Llamas J. F., Basis of fertilization in olive cultuvation and the olive trees vegetative cycle and nutritional needs. International Course on Fertilization and Intensitication of Olive Cultivation. UNDP-FAO, Cordoba-Spain, 1984. Mengel K., Kırkby E. A., Principles of plant nutrition. I.P.I. CH. 3048. Worblaufen-Bern, 1987. Nyomura, A. M. S., Brown P. H., Freeman M., Fall foliar-applied boron increase tissue boron concentration and nut set of almond Journal of the American Society for Horticultural Science ISSN0003-1062 Vol. No v. 122(3) p. 405-410, 1997. Özbek N., Meyve ağaçlarının gübrelenmesi. T.O.K.B. Ankara. 280 s, 1981. Ulgen N., Yutrsever N., Türkiye gübreler ve gübreleme rehberi. Köy İşleri ve Kooperatifleri Bakanlığı. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Teknik Yayınları Serisi. No; 28 Ankara, 1974. Perica S., Bellaloui N., Greve C., Hu H., Brown P.H., Boron transport and soluble carbonhydrate concentrations in olive. J.Amer. Soc.Sci. 126 (3): 291-296, 2001a. Perica S., Brown P.H., Connell J.H., Nyomora,A.M.S., Dordas C., Hu H.,. Foliar boron application ımproves flower fertility and fruit set in olive. HortScience 36 (4): 714-716, 2001B. Reuter D. J., Robinson J. B., Plant analysis and interpretation manual. CSIRO Publishing. ISBN: 643059385, Collingwood, VIC, Australia, 1997. Sağlam M.T., Bellitürk, K., Hazinedar, N., Danışman F., Kapıdağ yarımadası zeytinliklerinin beslenme durumu. Selçuk

Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Dergisi 22(44): 118-123 ISSN: 1300-5774, 2008. Söylemez S., Öktem G., Kara H., Almaca N.D., Ak, B.E., Sahar E., Şanlıurfa yöresi zeytinliklerinin beslenme durumunun belirlenmesi. Harran Tarım ve Çevre Bilimleri Dergisi 21(1): 1-5, 2017. Telli Karaman H., Dıraman H., Sefer F., Melezleme ile elde edilmiş zeytin çeşit adaylarının yağ özelliklerinin belirlenmesi. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı, TAGEM / GY / 06 / 11 / 04 /119, Genel Yayın No: 196, 2010. TUİK, 2014. http://www.tuik.gov.tr/erişim tarihi. 14.04.2015-29.03.2015. Turan H. S., Aydoğdu E., Pekcan T., Çolakoğlu H., Reletionships of olive groves in West Anatolia region of Turkey. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 44:80–88, 2013 Copyright © Taylor & Francis Group, LLC ISSN: 0010-3624 print / 1532-2416 online DOI: 10.1080/00103624.2012.734133, 2013. Turan H. S., Aydoğdu E., Pekcan T., Çolakoğlu H., Soil and plant relationships olive groves in West Anatolia region of Turkey. Soil, plant and Food Interactions, 473-481, 2013. Tüzüner A., Toprak ve su analiz laboratuarı el kitabı. Ankara, 1990. Thun R., Hermann R., Knickman E., Die Untersuchung Von BodenNeuman Verlag, Radelbeul und Berlin, S: 48-48, 1955. Özbek N., Meyve ağaçlarının gübrelenmesi. TOKB Ankara, 1981. Uysal E., Albayrak B., Soyergin S., Gemlik yöresinde yetiştirilen zeytinlerin beslenme durumlarının toprak analizleriyle belirlenmesi. 2. Ulusal Toprak ve Su Kaynakları Kongresi, 22-25 Kasım, s:887-895, Ankara, 2011. Uysal E., Albayrak B., Kayalı F., Karakoç A., Armutlu yöresinde yetiştirilen zeytinliklerde verim ile bazı toprak özellikleri arasındaki ilişkinin belirlenmesi. Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi TARGİİD Özel Sayı 19-31 DOI: 10.17100/nevbiltek.210955 URL:http://dx.doi.org/10.17100/nevbiltek.210955, 2016. Wolf, B., The Determination of boron in soil extracts, plant materials, komposts manures, water and nutrient solutions. Commun. Soil Sci. Plant Anal, 2:363-374, 1971. Zeytinyağı Sektör Raporu, ISBN: 978-605-9175-57-9, 2013.

Farklı Bor Uygulamalarının Buğdayın Verimine Etkisi

Mehmet Hamurcu[1], Erdoğan Eşref Hakkı[1], Yusuf Işık[2], Ali Topal[3], Mustafa Harmankaya[1], Fatma Gökmen Yılmaz[1], Nesim Dursun[1], Anamika Pandey[1], Mohd Kamran Khan[1], Mehmet Ali Dündar[2], Sait Gezgin[1]

[1]Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Konya (mhamurcu@selcuk.edu.tr)

[2]Konya Toprak Su ve Çölleşme ile Mücadele Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, Konya

[3]Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Konya

ÖZET

Ülkemizin en fazla buğday üretimi gerçekleştirilen Konya ve Karaman illerinde bor uygulamasının buğdayın verim ve kalitesi üzerine etkilerini ortaya koymak amacı ile bu çalışma yürütülmüştür. Konya ve Karaman illerinde 12 ayrı yerde tarla denemeleri yürütülmüştür. Tarla denemelerine ilave olarak B bakımından yetersiz 15 ayrı çiftçi tarlasında yapraktan bor uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Sulu ve kuru (doğal yağış) koşullarda yürütülen denemelerin parsellerinde tane verimi belirlenmiştir. Araştırma sonucunda topraktan farklı miktarlarda bor uygulamalarının buğday tane verimi üzerinde istatistik anlamda önemli verim artışına neden olduğu belirlenmiştir. En yüksek verim artışlarının 0,1 kg B/da ve 0,2 kg B/da uygulamalarından elde edilirken, 0,3 kg/da bor bor uygulamasının verim üzerinde önemli derecede artış sağlamadığı tespit edilmiştir. Yapraktan bor uygulaması verimde kısmen artış sağlamış olmakla beraber, topraktan bor uygulaması kadar etkili olmamıştır. Topraktan 0,2 kg B/da uygulanması halinde yapraktan bor uygulamasına gerek olmadığı belirlenmiştir,

Bu çalışma sonucunda, bor noksan alanlarda topraktan 0,1 kg B/da ve 0,2 kg B/da hesabı ile borlu gübre uygulamalarının verimde önemli derecede artışlara neden olduğu tespit edilmiştir. Yörede buğday verimini artırmak için bor noksanlığı gösteren alanlarda bor uygulamasının gerekli olduğu ortaya konulmuştur. Bu çalışma sonucunda buğdaya uygulanması gerekli bor miktarı 0,2 kg/da (960 g/da Etidot-67 gübresi) olduğu, 0,3 kg/da uygulamaları 0,2 kg/da bor uygulamasına göre önemli derecede bir verim artışı sağlamadığı belirlenmiştir.

ABSTRACT

This study was carried out in order to determine the effects of boron application on yield and quality of wheat in Konya and Karaman provinces where the highest wheat production of our country occurs. Field trials were conducted in 12 different locations in Konya and Karaman. In field trials, foliar boron applications were performed in 15 farmer fields where soil was deficient in terms of B. In wet and dry growth conditions (natural rainfall), seed yield was determined in the experiment plots. As a result of the research, it has been determined that different amounts of boron applications from the soil caused significant increase in wheat grain yield. The highest increase in yield were obtained from 0.1 kg B / ha and 0.2 kg B / ha applications, while 0,3 kg / ha boron boron application did not have a significant effect on yield. Foliar boron application showed a partial increase in yield, but it was not as effective as soil boron application. If 0.2 kg B / ha is applied from the soil, it is determined that there is no need of foliar B application.

As a result of this study, it has been determined that in boron deficient areas, 0.1 kg B / ha and 0.2 kg B / ha boron fertilizer applications in soil caused significant increases in yield. In order to increase the wheat yield in the region, it has been shown that boron application is required in areas showing boron deficiency. As a result of this study, it was determined that the amount of boron required to be applied to the wheat was 0.2 kg / ha (960 g / da Etidot-67 fertilizer); and 0.3 kg / ha applications did not provide a significant increase in yield as compared to 0.2 kg / ha applications.

GİRİŞ

Tahıllar, insan beslenmesinde kullanılan kültür bitkileri arasında dünyada ekiliş, üretim ve kullanım alanlarının genişliği yönlerinden ilk sırayı almaktadır. Buğday, ülkemizde ve dünyada üretim ve tüketimi en yaygın olan tahıl türüdür. Tanesinin uygun besleme değeri; taşınma, saklama ve işlenmesindeki kolaylık ve geniş adaptasyon sınırları nedeniyle buğday; günümüzde 50 ülkenin temel besini durumundadır. Dünya nüfusunun yaklaşık % 35'inin temel besini olarak buğday, tüm dünyada besinlerden alınan kalorinin % 20'sini sağlamaktadır (Kün,1996). Türkiye'de ise günlük enerji gereksinmesinin yaklaşık % 40'dan fazlası sadece buğday tarafından karşılanmaktadır. Bu oran kırsal kesimlerde olasılıkla %75'in üzerine çıkmaktadır (Çakmak, 2008).

Araştırmada, ülkemizin en fazla buğday üretimi gerçekleştirilen Konya ve Karaman illerinde buğday üretim alanlarında bor eksikliği ve toksisitesi olan alanlar tespit edilerek, bor eksikliği olan topraklarda, buğdaya uygulanacak en uygun bor miktarı ve uygulama şeklini belirleyerek, bor uygulamasının buğdayın verim ve kalitesi üzerine etkilerini ortaya koymak amacı ile yürütülmüştür.

YÖNTEMLER

Tarla denemeleri, topraktan bor uygulamaları (TB) ve yapraktan uygulamaları(YB) olmak üzere, tesadüf blokları deneme deseninde faktöriyel düzenleme ile beş tekrarlamalı olarak yürütülmüştür. Tarla denemeleri dışında, bor içeriği yetersiz olan 15 ayrı çiftçi tarlasında sapa kalkma ve başaklanma dönemlerinde 300 mg L^{-1} B solüsyonu hazırlanarak yapraktan yayıcı yapıştırıcı ile uygulanmıştır. Denemelerde B kaynağı olarak % 20,8 bor ihtiva eden Etidot 67 gübresi kullanılmıştır.

Topraktan bor uygulamaları;

T_0 = 0,0 kg B/da

T_1 = 0,1 kg B/da

T_2 = 0,2 kg B/da

T_3 = 0,3 kg B/da

Yapraktan bor uygulamaları;

Y_0 =Kontrol

Y_1= 300 mg/kg B

Topraktan B uygulamaları deneme planına göre ekimden önce toprak yüzeyine uygulanmış ve kazayağı çekilerek toprağa karıştırılmıştır**.** Yapraktan bor uygulaması, 300 mg/kg yoğunlukta çözelti hazırlanarak yaprakların tamamı ıslanacak şekilde, sapa kalkma ve başaklanma dönemlerinde olmak üzere iki defada yapılmıştır.

Deneme alanları deneme planında belirtildiği şekilde 2,52 m x 8,0 m boyutlarında parsellere bölünmüş ve her parsele deneme konularına göre bor uygulamaları yapılmıştır. Bor uygulamasından sonra, kazayağı çekilerek uygulanan borun toprakla karışması sağlanmıştır. Daha sonra her parsele 17 cm aralıkla ekim yapılmıştır. Deneme alanlarına fosforlu gübre uygulaması, ekimle birlikte fosforlu kompoze gübreler kullanılmak suretiyle 'Türkiye Gübre ve Gübreleme Rehberi dikkate alınarak yapılmıştır. Daha sonra üstten ilave azotlu gübre uygulaması yapılarak, uygulanan toplam azot miktarı kuru denemelerde 7,0 kg/N da; sulanır denemelerde ise dekara toplam 18,0 kg/N da seviyesine getirilmiştir. Üstten azotlu gübre uygulaması, kuru denemelerde kardeşlenme döneminde bir defada, sulanır denemelerde, kardeşlenme ve başaklanma dönemlerinde olmak üzere iki defada yapılmıştır. Sulanır denemelerde ekimden sonra sulu sapa kalkma ve çiçeklenme öncesinde olmak üzere üç kez sulama yapılmıştır. Bütün denemelerde yabancı otlara karşı Nisan ayı başlarında ilaçlı mücadele yapılmıştır.

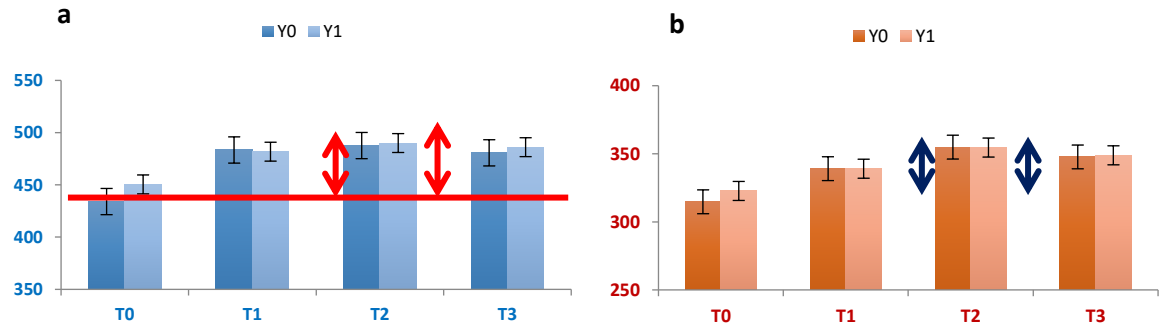
Denemelerde yapılan ölçümler

Tane verimi

Hasat sonrası parsellerden edilen tane ağırlığı ile 50 adet başaklı saptaki tane ağırlığının toplam verimidir (Reynolds ve ark., 2001).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Sulu koşullarda yürütülen denemelerde, topraktan 0,1 kg/da bor uygulamasının buğday tane verimini önemli derecede artırdığı görülmüştür. 0,2 kg/da bor uygulaması da bazı denemelerde 0,1 kg/da bor uygulamasına göre verim artışı sağlamakla beraber; bazı denemelerde ise istatistik anlamda önemli olmasa da verim kaybına neden olmuştur. Bu nedenle verimde beklenen artışın sağlanması için, 0,1 kg/da B hesabı ile borlu gübre uygulamasının yeterli olduğunu söylemek mümkündür. Bor uygulamasına bağlı olarak ortaya çıkan verim artışları deneme alanlarına göre farklılık göstermiştir. Soylu ve ark. (2005), Konya ekolojik koşullarında yetersiz bor içeren topraklarda 1- 3 kg/ha B uygulaması sonucunda makarnalık buğday çeşitlerinin tane verimlerinin %11 ile %9 oranlarında artış gösterdiğini tespit etmişlerdir.



Şekil 1. Sulu (a) ve kuru (b) koşullarda bor uygulamalarına bağlı verim değerlerinde meydana gelen değişimler

Kuru koşullarda yürütülen denemelerde, topraktan bor uygulamasının bütün denemelerde buğday tane verimini önemli derecede artırdığı görülmüştür. Bu verim artışları 0,1 kg/da ve 0,2 kg/da bor uygulamalarından elde edilmiştir. Ancak 0,2 kg/da bor uygulaması sonucu 0,1 kg/da bor uygulamasına göre ortaya çıkan verim artışları sadece iki denemede istatistik anlamda önemli bulunmuştur. Bu nedenle verimde beklenen artışın sağlanması için, 0,1 kg/da B hesabı ile borlu gübre uygulamasının yeterli olduğunu söylemek mümkündür. Gezgin ve ark. (2009), benzer iklim koşullarında ekmeklik ve makarnalık buğday çeşitleri kullanarak yaptıkları tarla çalışması sonucunda topraktan bor uygulaması sonucunda ekmeklik buğday Bezostaja-1' in tane veriminde %10-%17, makarnalık buğday Kızıltan-91' in tane veriminde %21%-35 oranlarında artışlar sağladığını belirlemişlerdir.

SONUÇLAR

Çalışma sonucunda, araştırma alanı topraklarının önemli bir kısmında bor noksanlığının olduğu, bor noksan alanlarda topraktan 0,1 kg B/da ve 0,2 kg B/da hesabı ile borlu gübre uygulamalarının verimde önemli derecede artışlara neden olduğu tespit edilmiştir. Bor uygulaması, buğday tane verimindeki kadar bariz olmamakla beraber, yaprak ve tane bor kapsamı ile tane protein oranında artışlara, neden olmuştur. Bu nedenle yörede buğday verimini artırmak için bor noksanlığı gösteren alanlarda bor uygulamasının gerekli olduğu ortaya konulmuştur. Bu çalışma sonucunda buğdaya uygulanması gerekli bor miktarı 0,2 kg/da (960 g/da Etidot-67 gübresi) olduğu, 0,3 kg/da uygulamaları 0,2 kg/da bor uygulamasına göre önemli derecede bir verim artışı sağlamadığı belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR

Ülkemizin en önemli ürünlerinden olan buğdayda gerçekleştirilmiş olan bu araştırmanın yürütülmesinde maddi destek sağlayan BOREN' e teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Kün, E. 1996. Tahılar-I. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Yayın No:1451, Ders Kitabı: 431, Ankara.

Çakmak I., 2008. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? Plant and Soil, 302: 1-17

Soylu, S., Sade, B., Topal, A., Akgün, N., Hakkı, E.E. and Babaoğlu, M. 2005. Response of Irrigated Durum and Bread Wheat Cultivars to Boron Application in a Low Boron Calcareous Soil. Turk J. Agric. For., 29: 275-286.

Gezgin S., M. Hamurcu, N. Dursun, F. Gökmen, V. Uluslararası Bor Sempozyumu konferansı dahilinde "IV. Uluslararası Bor Sempozyumu" bildiri kitapçığındaki "Bor Noksan Topraklarda Yetiştirilen Ekmeklik Buğdaya Uygulanan Farklı Bor Kaynaklarının Etkilerinin Belirlenmesi", 701-710 pp., Eskişehir, Türkiye, Ekim 2009

Sera Koşullarında Farklı Bor Uygulamalarının Patates Bitkisinde Büyüme ve Yeşil Aksam Bor Konsantrasyonuna Etkisinin Belirlenmesi

Mehmet Işık[1], M.Bülent Torun[1]

[1]Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Adana-01330 (isikm@cu.edu.tr)

[1]Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Adana-01330 (mbtorun@cu.edu.tr)

ÖZET

Bor (B), dünyanın pek çok yerinde noksanlığında bitkisel üretimi kısıtlayan mikro elementlerden biridir. Pek çok çalışma patates verimi ile B uygulamaları arasında pozitif bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bu noktadan hareketle, sera koşullarında iki farklı örnekleme zamanında Royal Sanayi çeşidinde beş farklı (0 (kontrol), 0.2, 1, 5 ve 10 mg kg^{-1} B) dozda B uygulamasının bitkinin kuru madde verimi, yeşil aksam ve petiol B konsantrasyoları üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Denemeden elde edilen bulgulara göre, her iki örnekleme zamanında, toprağa artan dozlarda B uygulaması ile bitkilerin kuru madde verimlerinde, topraktan 5 mg kg^{-1} B uygulamasına kadar verim artışları görülürken, 10 mg kg^{-1} B dozunda verimde azalmalar meydana gelmiştir. İlk örneklemede kontrol uygulamasına göre 5 mg kg^{-1} B uygulama dozuna kadar verim artışları %17 ile %63 arasında değişirken söz konusu artışların ikinci zamanda %5 ile 13 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuç patates bitkisinde B uygulamalarının bitkinin ilk büyüme dönemlerinde daha yüksek olduğunu göstermektedir. Toprağa artan dozlarda B uygulaması ile beklenildiği gibi her iki zamanda da gerçekleştirilen örneklemelerde bitkinin yeşil aksam tüm bitki ile farklı petiollerde tespit edilen B konsantrasyonlarında artış olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun yanında hem birinci zaman hem de ikinci zaman örneklemelerinde de petiol B konsantrasyonları arasında istatiksel olarak önemli bir farkın olmadığı saptanmıştır. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, patates bitkisinde B'un ağırlıklı olarak ksilemde taşındığı görülmüştür. Ancak petioller arasında B konsantrasyonu bakımından belirgin farklılıkların olmaması B'un patates bitkisinde floem iletim demetlerinde de kısmen taşınabildiğini işaret etmektedir. Ayrıca B gübrelemesinin yapılması patatesin bitki büyümesi ve yumru verimi açısından oldukça önemlidir.

ABSTRACT

Boron (B) is one of the micro elements that restricts plant production in many farming fields of the world. Many studies show a positive relationship between potato yield and B applications. In this respect, the effect of five different (0, 0.2, 1, 5 and 10 mg kg^{-1} B) doses of B application on the dry matter yield, all plant of green parts and petiol B concentrates were investigated in the Royal Industrial variety of potato at two different sampling times in greenhouse conditions. According to the findings, at both sampling time, the application of increasing doses of B in the dry matter yields of the plants increases were observed until 5 mg kg^{-1} B application, while 10 mg kg^{-1} B dose aplication has occurred decrease. In the first sampling time, dry matter yield increases from 17% to 63% according to the control application and in second sampling time dry matter yield increases respectively from 5% to 13%. This result indicates that the B applications in potato plants are higher in the first growth periods of the plant. As expected, the application of increasing doses B in the soil increased green parts of all plant and petiol B concentration in both first and second time sampling. In addition, there was no statistically significant difference between petiol B concentrations in both the first and second time sampling. When the results were generally evaluated, it was observed that B in the potato plant was mainly carried in the xylem. However, no significant differences in the B

concentration between the petioles indicates that B may also be partially transported in phloem transmission bundles. Boron fertilization is very important for potato growth and tuber yield.

GİRİŞ

Bor, Dünya'nın birçok bölgesinde tarım arazilerinde bitkisel üretimi sınırlandıran en önemli mikro besin elementlerinden biridir (Princi ve ark., 2016). Dünyada 18 milyon hektarlık ekilebilir alanın 13.3 milyon hektarında B noksanlığı olduğu görülmektedir (Kelling, 1999). Türkiye topraklarının B durumunu ortaya koymak amacı ile BOREN tarafından desteklenen Toprak, Gübre ve Su kaynakları araştırma enstitüsünün yapmış olduğu çalışma ise Türkiye topraklarımızın %46.2'sinde çok az veya yetersiz, %31.1'inde yeterli, %19.4'ünde fazla, %3.3'ünde ise toksik miktarlarda B bulunduğunu göstermektedir (boren.gov.tr, 2010). Bor bitki de hücre duvarı, meristem dokuları, hücre bölünmesi, protein, nükleik asit ve şeker metabolizması gibi pek çok metabolizmada görev almaktadır (Gupta ve Solanki, 2013; Sarkar ve ark., 2018). Bazı durumlarda B noksanlığı simptomları bitkide görülmezken, bitki veriminin azaldığı görülebilmekte, bu durum gizli açlık olarak tanımlanmaktadır (Sarkar ve ark., 2018). Gizli açlık potansiyeli olan bitkilerden bir taneside patatestir. Bor bitki için gelişimi etkileyen metabolizmalarda görev aldığı için patates gelişimi ve verimini doğrudan etkilemektedir.

Dünyada patates, buğday, çeltik ve mısırdan sonra insanlar tarafından en çok tüketilen dördüncü bitkisel besin kaynağıdır (FAO, 2018). Ayrıca beslenme açsından da büyük öneme sahiptir. Bugün dünyada insan beslenmesi için gerekli günlük enerji miktarının % 3'ü, C vitamini ihtiyacının % 14.4'ü, B vitaminleri ihtiyacının % 5-10'u, P, Fe, Mg, Cu, I, Zn, K ihtiyacının ise sırasıyla % 4.8, 4.8, 7.7, 4.8,13.4, 2.4, 24'ü patatesten karşılanabilmekledir. Ülkemizde ise beslenme bakımından gerekli enerjiye % 5'i, proteine % 4.1. C vitaminine % 26.2, B grubu vitaminlerine % 9.8-16.4, Fe, P, Cu'a % 8.7, Mg'a % 13.9, Zn'ya % 4.6, K'a % 45.2 oranında patates katkıda bulunmaktadır (Karadoğan ve Özer., 1997).

Bor noksanlığı görülen patates bitkilerinde kahverengi lekeler, gelişimde durma ve şekil bozuklukları görülmektedir (Echer ve Creste, 2016). Bor uygulaması patates verimini ortalama %21 arttırmaktadır (Ahmad ve ark., 2012). Bor uygulamasının patates verimini arttırmanın yanı sıra patates yumrularında çatlamayı ve deformasyonu azaltmaktadır (Byju ve ark., 2007; Sarangi, 2016). Ayrıca B elementi ilk ksilemde taşınıldığı kabul edilmektedir (Herrera-Rodríguez, 2010; González-Fontes ve ark., 2010). Ancak son yıllarda farklı bitki türü ve çeşitlerinin değişik bitki dokularında B'un iletim demetlerindeki hareketliliğinin değiştiğine yönelik çalışmalar artmaya başlamıştır (Wimmer ve ark., 2015; Landi ve ark., 2012).

Borun bitkideki işlevleri ile ilgili pek çok araştırma yapılmış olmasına rağmen bitki bünyesindeki fonksiyonları tam olarak anlaşılmış değildir. Ayrıca literatürde sera koşullarında patates bitkisinde B'un bitkideki dağılımı ve yeşil aksam kuru madde verimini ortaya koyan çalışmalar çok sınırlıdır. Literatürdeki bu eksikliği gidermek amacıyla serada farklı B uygulamaları altında iki farklı örnekleme zamanında B'un yeşil aksam kuru madde verimi ve yeşil aksamda B dağılımını belirlenmiştir.

YÖNTEMLER

Materyal

Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümüne ait seralarında yürütülen saksı denemesinde kullanılan toprak materyali, bitkilere yarayışlı B konsantrasyonu (0.13 mg kg^{-1}) düşük Menzilat serisi olarak bilinen toprak kullanılmıştır. Denemede Çukurova koşullarında yetişebilen Royal Sanayilik patates çeşidi kullanılmıştır.

Metod

Plastik saksıların kullanıldığı denemelerde her saksıya hava kurusu alınıp 4 mm elekten geçirilmiş 7.0 kg toprak konulmuştur. Tesadüf parselleri deneme desenine göre deneme 3'er tekerrürlü olarak kurulmuştur. Temel gübreleme olarak tüm saksılara 250 mg kg^{-1} N; $Ca(NO_3)_2$, 100 mg kg^{-1} P; KH_2PO_4 formunda, 2.5 mg kg^{-1} Fe; FeEDTA formunda ve 2.5 mg kg^{-1} Zn; $ZnSO_4.7H_2O$ formunda uygulama yapılmıştır. Bor uygulamaları ise 0, 0.2, 1.0, 5.0 ve 10 mg kg^{-1} dozlarında, H_3BO_3 formunda yapılmıştır. Saksı başına 2 tohum ekilmiştir. Bitkinin su ihtiyacını hasat zamanına kadar saf su ile ve tarla kapasitesine yakın (%70 civarında) bir nem içeriğinde olacak şekilde yapılmıştır.

Denemeye alınan bitkilerden iki farklı (tüm bitki ve petiol) örnekleme yapılmıştır. Tüm bitki örneklemesi saksıdaki bitkilerin tamamının kesilmesi şeklinde, petiol örneklemesi ise baştan gelişimini tamamlamış ilk beş petiol alınarak yapılmıştır. Söz konusu örneklemeler iki farklı zamanda gerçekleşmiştir. Çıkış gerçekleştikten sonra ikinci haftada yapılan örnekleme; birinci zaman örneklemesi olarak ve çıkış gerçekleştikten sonra dördüncü haftada yapılan örnekleme ise; ikinci zaman örneklemesi olarak tanımlanmıştır.

Denemelerden hasat edilen yeşil aksam bitki örnekleri 48 saat boyunca 70 ^oC'de kurutulmuş ve kuru ağırlıkları hassas terazi ile belirlenmiştir. Kuru madde verimi belirlenen bitki numuneleri daha sonra agat değirmeninde öğütülmüştür. Öğütülen örneklerde 0.2 gr. tartılarak mikrodalga cihazında (Mars Xpress) yaş yakma metoduna göre H_2O_2-HNO_3 asit karışımında yarım saat süreyle yakılıp saf su ile son hacmi 20 ml'ye tamamlanıp mavi bant filtre kâğıdından süzülmüştür. Daha sonra bu örneklerde ICP (Varian Vista) cihazında B (249.678 nm dalga boyunda) okuması yapılmıştır (Kacar ve Inal, 2008).

Bor uygulamaları ile kuru madde verimi, yeşil aksam B ve diğer elementler açısından farklılıkları tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. İstatistiksel analizler için SPSS 13 (SPSS 2005) bilgisayar programı kullanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bor Uygulamalarının Patates Bitkisinin Yeşil Aksam Kuru Madde Verimi Üzerine Etkisi

Farklı dozlarda toprağa uygulanan B'un patates bitkisinin tüm bitki kuru madde verimine olan etkisi Tablo 1.'de verilmiştir. Kontrol uygulamasına göre toprağa artan dozlarda B uygulaması ile bitkilerin kuru madde verimlerinde B5 dozu koşullarına kadar olan uygulamalarda artışa, B10 dozu koşullarında ise azalışa neden olmuştur. Ortaya çıkan bu artış ve azalışlar hem birinci zaman hem de ikinci zaman örneklemesinde de görülmüş, ancak istatiksel açıdan önemsiz çıkmıştır. Kord ve ark. (2010)'da yapmış olduğu çalışmada artan dozlarda B uygulamasının (0 (kontrol), 2.5, 5, 10, 20, 40 ve 60 mg kg^{-1}) bitki yaprak kuru madde miktarını arttırdığını ancak bu artış bitki toksisite sınırı sayılabilecek 10 mg kg^{-1}' den sonra azaldığını göstermektedir. Han ve ark. (2008)'de yapmış olduğu çalışmada benzer sonuçlar görülmektedir.

Kuru madde miktarından elde edilen bir başka sonuç ise farklı B dozları koşullarında birinci zaman örneklemesi ile ortaya çıkan kuru madde verim artışları arasındaki farkın ikinci zaman örneklemesinden daha yüksek çıkması olmuştur. Örneğin birinci zaman örneklemesinde kontrol dozuna göre B0.2 koşullarında kuru madde verimi %62 düzeyinde artış göstermişken, aynı uygulamanın ikinci zaman örneklemesindeki verim artışı %5 düzeyinde kalmıştır. B1 koşullarında ise birinci zaman örneklemesinde %28 verim artışı ortaya çıkmışken bu durum ikinci zaman örneklemesinde ise %9 düzeyinde kalmıştır (Tablo 1). Bu sonuç patates B gereksiniminin bitkinin ilk büyüme dönemlerinde daha yüksek olduğunu işaret etmektedir.

Tablo 1. Birinci ve ikinci zaman örneklemeleri ortalama kuru madde miktarı ve B konsantrasyonları

Uygulanan B Dozu	Birinci Zaman	İkinci Zaman	Birinci Zaman	İkinci Zaman
	Tüm bitki (mg kg^{-1}) B konsantrasyonu		Tüm bitki (g saksı$^{-1}$) kuru ağırlık	
B0	40 ± 2 b	45 ± 4 b	8.3 ± 1.8 a	11.8 ± 2.2 a
B0.2	42 ± 2 b	39 ± 2 b	13.5 ± 1.7 a	12.4 ± 6.9 a
B1	48 ± 6 b	40 ± 2 b	10.6 ± 4.7 a	12.9 ± 5.3 a
B5	57 ± 14 b	52 ± 18 b	9.7 ± 3.9 a	13.3 ± 1.3 a
B10	110 ± 31 a	108 ± 7 a	7 ± 4.2 a	10.8 ± 3.0 a

Bor Uygulamalarının Patates Bitkisinin Yeşil Aksam B Konsantrasyonu Üzerine Etkisi

Tüm Bitki B Konsantrasyonu

Birinci ve ikinci zaman örneklenmesinde yeşil aksam tüm bitki B konsantrasyonları Tablo 1.'de verilmiştir. Hem birinci zaman hem de ikinci zaman örneklemesinde toprağa artan dozlarda B uygulaması ile bitkinin yeşil aksam B konsantrasyonlarında artış olduğu görülmüştür. Ortaya çıkan artış tüm B dozlarında da görülmüş ancak istatiksel olarak kontrol uygulamasına göre sadece B10 uygulamasında istatistiksel olarak önemli ($P<0.01$) çıkmıştır. Choi ve ark. (2015)'de yapmış olduğu çalışmalarda artan dozlarda B uygulamasının bitki dokusundaki B konsantrasyonunu da arttırdığı görülmektedir. Ayrıca Asad ve ark. (2002)'de yapmış olduğu çalışmada benzer sonuçlar görülmektedir.

Birinci zaman örneklemesinde kontrol uygulamasının (B0) yeşil aksam B konsantrasyonu 40 mg kg^{-1} iken bu değer B0.2 koşullarında 42 mg kg^{-1}, B1 koşullarında 48 mg kg^{-1}, B5 koşullarında 57 mg kg^{-1} ve B10 koşullarında ise 110 mg kg^{-1}'e çıktığı görülmüştür. İkinci zaman örneklemesinde ise aynı değerler sırsıyla 45, 39, 40, 52 ve 108 mg kg^{-1} olduğu saptanmıştır. Hem birinci zaman hem de ikinci zaman örneklemelerinde kontrol uygulamasına göre (B0) artan B uygulamasının yeşil aksam B konsantrasyonunun belirgin olarak artmaması kontrol uygulamasına göre B uygulamaları patateste yeşil aksam kuru madde verimlerinin %60 düzeylerinde artmış olmasıyla açıklanabilir. Büyümeyle B 'un dokularda seyreldiği ancak toplam B miktarının arttığı görülmektedir. Stiles ve ark. (2010)'da yapmış olduğu çalışmada benzer sonuçlar saptamıştır.

Petiol B Konsantrasyonu

Farklı B dozları koşullarında birinci zaman örneklemesi ile ortaya çıkan tüm bitki kuru madde verimi artışları arasındaki fark ikinci zaman örneklemesinden daha yüksek çıkmıştır. Birinci ve ikinci zaman kuru madde verimi sonuçları bize B'un floemde hareketliliği konusunda bir sonuç göstermemiş, ancak ikinci zaman örneklemesinde artan B dozları arasında kuru madde farklarının giderek azalması B'un floemde mobil olabilme olasılığını göstermektedir.

Birinci ve ikinci zaman örneklemelerinde toprağa artan dozlarda B uygulaması ile bitkinin yeşil aksam B konsantrasyonlarında artış olduğu ortaya çıkmıştır. Ortaya çıkan artış tüm B dozlarında da görülmüş, ancak istatiksel olarak kontrol uygulamasına göre sadece B10 uygulamasında önemli ($P<0.01$) çıkmıştır.

Hem birinci zaman hem de ikinci zaman örneklemesinde de petiol B konsantrasyonları arasında istatiksel olarak önemli bir farkın olmadığı ortaya çıkmıştır. Denemeden elde edilen sonuçlara göre patates bitkisine topraktan verilen B'un ksilem iletim demetleri ile gerekli yerlere taşıdığını göstermiştir. Ancak, farklı petioller arasında B konsantrasyonu bakımından ortaya çıkan bu rakamsal benzerlikler B'un bir kısmının patates bitkisi içerisinde floem iletim demetlerinde de taşınabildiğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalarda, bitki bünyesine alınan B'un hareketliliği konusunda tam bir fikir birliği olmamasına karşın, bitkideki besin elementleri, su ve bazı organik bileşiklerin bitki içerisindeki taşınımlarının ksilem ve floem iletim demetleri içerisinde meydana geldiği bildirilmiştir(Jung ve

Park., 2007). Borun bitki bünyesinde taşınımının ksilem iletim demetlerinde olduğu görüşü yoğunluktadır. Bitki köklerinden yeşil aksama olan yukarı doğru taşınma ksilemin canlı olmayan hücrelerinde olur ve gün boyunca yeşil aksamdan oluşan su kayıplarının sonucu olarak su potansiyeli gradientinden dolayı bitki içerisinde B taşınımı meydana gelir. Bilindiği gibi ksilem hareketliliği bitkinin transpirasyon düzeyine bağlıdır. B hareketi ile transpirasyon ve yaprak ilişkisi ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır(Reid, 2014). Ksilemdeki ilk B taşınımı genel olarak fazla besin maddesi ihtiyacı olmayan yeşil yapraklara doğru olmaktadır. Buna karşın floemdeki taşınım transpirasyona bağlı olmayıp, hem de yukarı doğru meydana gelmekte ve genç yapraklar, meyveler ve tohum gibi sürekli su kaybı olmayan bitki organlarında besin ihtiyacının çoğunluğu floem taşınmasıyla karşılanmaktadır.

Tablo 2. Birinci ve ikinci zaman petiol örneklemesi ile elde edilen 5 farklı petiole ait konsantrasyonları (mg kg^{-1}).

Örnekleme		Petiol B (mg kg^{-1}) Konsantrasyonu				
Zamanı-Yeri		B0	B0.2	B1	B5	B10
Birinci zaman	1.Petiol	51 ± 10a	47 ± 4a	51 ± 6a	63 ± 34 a	163 ± 73 a
	2.Petiol	58 ± 10a	52 ± 3a	59 ± 6a	64 ± 28 a	175 ± 50 a
	3.Petiol	61 ± 6a	54 ± 5a	50 ± 10a	69 ± 29 a	219 ± 76 a
	4.Petiol	60 ± 6a	58 ± 8a	54 ± 6a	75 ± 45 a	188 ± 67 a
	5.Petiol	63 ± 9a	53 ± 4a	54 ± 12a	66 ± 22 a	217 ± 36 a
İkinci zaman	1.Petiol	40 ± 6a	46 ± 6a	50 ± 12a	78 ± 17 a	202 ± 36 a
	2.Petiol	40 ± 8a	40 ± 7a	50 ± 8a	99 ± 16 a	203 ± 32 a
	3.Petiol	52 ± 2a	48 ± 7a	64 ± 17 a	85 ± 12a	194 ± 24 a
	4.Petiol	47 ± 4a	42 ± 8a	59 ± 10a	76 ± 12a	197 ± 29 a
	5.Petiol	52 ± 3a	49 ± 4a	55 ± 5a	86 ± 12a	239 ± 48 a

SONUÇLAR

Kontrol uygulamasına göre toprağa artan dozlarda B uygulaması ile bitkilerin kuru madde verimlerinde topraktan 5 mg kg^{-1} B uygulamasına kadar olan düzeylerde verim artmış, 10 mg kg^{-1} B dozunda ise verimde azalmalar meydana gelmiştir. Buda 10 mg kg^{-1} B düzeyinin patates bitkisi için toksik bir düzey olduğu, buna karşın 5 mg kg^{-1} B dozuna kadar olan uygulamaların ise patateste kuru madde verimini arttırdığını ortaya çıkarmıştır.

Birinci ve ikinci zaman örneklemesinde gerçekleştirilen petiol örneklemesinde yapılan analizlerde aynı petiollerde artan B uygulamalarının yeşil aksam örneklemesinde olduğu gibi petiol B kosantrasyonunu belirgin arttırmadığı bu artışın yalnızca 10 mg kg^{-1} B uygulamasında olduğu gözlenmiştir. Bu bulgu dışında aynı B uygulamasında birinci, ikinci, üçüncü, dördüncü ve beşinci petiol örneklemelerinde en üst petiolde (Birinci petiol) düşük, en alt petiolde (Beşinci petiol) B konsantrasyonunun daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Örneğin birinci zaman örneklemesinde kontrol uygulamasında (B0) birinci petiolde B konsantrasyonu 51 mg kg^{-1}iken beşinci petiolde 63 mg kg^{-1} olduğu bulunmuştur (Tablo 2). Aynı B uygulamasında birinci petiolde B konsantrasyonu 58, üçüncü petiolde 61 ve dördüncü petiolde 60 mg kg^{-1} oluğu saptanmıştır. Benzer sonuçlar diğer B uygulamalarında da gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar B'un alt yapraktaki veya petioldeki B konsantrasyonunun genç veya üst petiol'daki konsantrasyondan yüksek olması B'un patateste hareketli olabileceğini göstermektedir. Bilindiği gibi ksilem hareketliliği bitkinin transpirasyon düzeyine bağlıdır. Transpirasyon düzeyi yüksek yerlerde (yaşlı yapraklarda) B konsantrasyonu yüksek, transpirasyon düzeyi düşük yerlerde (genç yapraklarda) B konsantrasyonu düşük olacaktır.

Bor uygulanmayan koşullarda Birinci petiolde B konsantrasyonu (51 mg kg^{-1}) ile Beşinci petiolde (63 mg kg^{-1}) B konsantrasyon farkı 12 mg kg^{-1}, oransal olarak'ta yaklaşık %24 olduğu hesaplanmıştır.

Bitkiye ilave B uygulamalarıyla söz konusu oranın daraldığı 0.2 mg kg^{-1} B uygulamasında %13, 1 mg kg^{-1} B uygulamasında %6, 5 mg kg^{-1} B uygulamasında % 5 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlarda düşük veya noksan B koşullarında organeller arasındaki B konsantrasyon farkının belirgin, B ile beslenme düzeyi iyileştikçe organeller arasında B konsantrasyon farkının azaldığını ortaya koymuştur. Buda B beslenme düzeyine bağlı olarak noksan durumda B'un ksilemde hareketliliğinin B beslenmesi iyileştikçe floemde de kısmen hareket edebildiğini göstermektedir. Reid (2014)'de benzer sonuçlar bulmakla birlikte Eichert ve Goldbach (2010)'da B'un transpirasyon miktarı arttıkça (bitki geliştikçe) Floemde de hareketli olabileceğini göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir (Proje No: FYL-2016-6572).

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Asad A., Blamey F. P. C., Edwards D.G., Dry matter production and boron concentrations of vegetative and reproductive tissues of canola and sunflower plants grown in nutrient solution. Plant and soil 243(2): 243-252, 2002.

Byju, G., Nedunchezhiyan, M., Naskar, S. K., Sweet potato response to boron application on an alfisols in the subhumid tropical climate of India. Communications in soil science and plant analysis 38(17-18): 2347-2356, 2007.

Eun-Young C., Hae-In P., Jin-Hee J. Y., Boron availability alters its distribution in plant parts of tomato. Horticulture, Environment, and Biotechnology 56(2): 145-151, 2015.

Echer, F. R., Creste, J. E.,. Boron management in sweet potato crops. Sweet potato: 35, 2016.

Eichert, T., Goldbach, H. E., Transpiration rate affects the mobility of foliar-applied boron in Ricinus communis L. cv. Impala. Plant and soil 328(1-2): 165-174, 2010.

Gupta, U. C., Solanki, H. A., Impact of boron deficiency on plant growth. International journal of bioassays 2(7): 1048-1050, 2013.

Han, S., Chen, L., Jiang, H., Smith, B. R., Yang, L., Xie, C., Boron deficiency decreases growth and photosynthesis, and increases starch and hexoses in leaves of citrus seedlings. Journal of plant physiology 165(13): 1331-1341, 2008.

Herrera-Rodríguez, M. B., González-Fontes, A., Rexach, J., Camacho-Cristóbal, Juan J. M., José M., Navarro-Gochicoa, M. T., Role of boron in vascular plants and response mechanisms to boron stresses. Plant Stress 4(2): 115-122, 2010.

Jung, J. H., Park C. M., Vascular development in plants: specification of xylem and phloem tissues. Journal of Plant Biology 50(3): 301-305, 2007.

Kacar, B., Inal, A., Plant analysis. Nobel publication, Ankara, 2008.

Karadoğan, T., Özer, H., Patatesin besin değeri ve insan beslenmesi yönünden önemi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 28(2), 1997.

Kelling, K., Soil and applied boron. Understanding Plant Nutrients, A 2522, 1999.

Kord, M., Derakhshan, L., Memarian, H., Tajabadipour, A., Gilkes, RJ., Effects of high boron concentration on boron uptake and growth of pistachio seedlings. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 2010.

Landi, M., Degl'Innocenti, E., Pardossi, A., Guidi, L., Antioxidant and photosynthetic responses in plants under boron toxicity: a review. Am J Agric Biol Sci. 7. 255-270, 2012.

Princi, M. P., Lupini, A., Araniti, F., Longo, C., Mauceri, A., Sunseri, F., Abenavoli, M. R., Boron toxicity and tolerance in plants: recent advances and future perspectives. Plant metal interaction, Elsevier: 115-147, 2016.

Reid, R., Understanding the boron transport network in plants. Plant and soil 385(1-2): 1-13, 2014.

Sarangi, D. R., Jena, D., Chatterjee, A. K., Determination of Critical Limit of Boron for Rice, Groundnut and Potato Crops in Red and Laterite Soils of Odisha. International Journal of Bio-Resource & Stress Management. 7:4, 2016.

Sarkar, S., Banerjee, H., Ray, K., Ghosh, D., Boron fertilization effects in processing grade potato on an Inceptisol of West Bengal, India. Journal of plant nutrition 41(11): 1456-1470, 2018.

Stiles, A. R., Bautista, D., Atalay, E., Babaoğlu, M., Terry, N., Mechanisms of boron tolerance and accumulation in plants: a physiological comparison of the extremely boron-tolerant plant species, Puccinellia distans, with the moderately boron-tolerant Gypsophila arrostil. Environmental science & technology 44(18): 7089-7095, 2010.

Takano, J., Miwa, K., Fujiwara, T., Boron transport mechanisms: collaboration of channels and transporters. Trends in plant science 13(8): 451-457, 2008.

Warington, K., The effect of boric acid and borax on the broad bean and certain other plants. Annals of Botany 37(148): 629-672, 1923.

Waqar A., Munir H. Z., Sukhdev S. M., Abid N., Saifullah, Boron Deficiency in soils and crops: a review. Crop plant, IntechOpen, 2012.

Wimmer, M. A., Eichert, T., Mechanisms for boron deficiency-mediated changes in plant water relations. Plant Science 203: 25-32, 2013.

Wimmer, M. A, Goldberg, S., Gupta, U. C.,. 8 Boron. Handbook of plant nutrition. 305, 2015.

https://www.boren.gov.tr., 2010.

Tarım Sektöründe Bor Tüketimi ve Eti Maden

Okan ÖZKÖK[1]

[1]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (okanozkok@etimaden.gov.tr)

ÖZET

Bu çalışmada, tarım sektöründe bor kullanımı hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bor ürünlerinin tarım sektöründe kullanımı ve bu sektörde bor pazarı büyüklüğü hakkında bilgi verilmekte, pazarla ilgili geleceğe yönelik öngörüler paylaşılmaktadır.

ABSTRACT

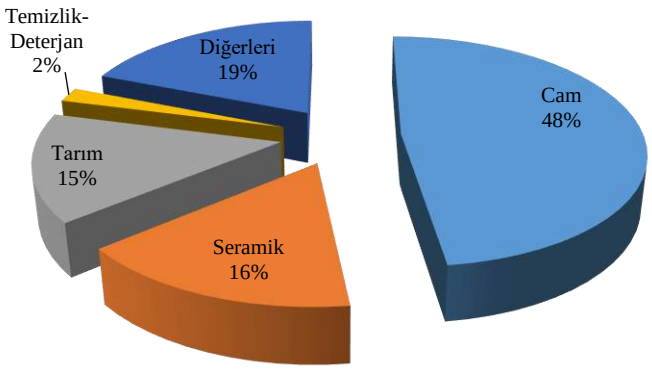
In this study, general information about the boron usage in agriculture is given. Usage of boron products in agriculture, extent of the market and forecast about the future of the market are evaluated.

GİRİŞ

Küresel bazda karşılaşılan ekonomik ve sosyal değişimler tarım ve gıda sektörünü de yakından etkilemektedir. Sanayi sektörlerinde karşılaşılan yüksek verim kaygısı tarım sektörü ve gıda ürünlerinde de kendini göstermektedir. Dünya nüfusunun her geçen gün artması ile tarım ürünlerine olan ihtiyacın sürekli arttığı gözlemlenmektedir. Dünya nüfusunun 2050 yılı itibariyle 10 milyar civarında olacağı ve bu nüfusu besleyebilmek için küresel gıda üretiminin % 70-100 arasında bir artış göstermesi gerektiği tahmin edilmektedir [1]. Öte yandan, ekilebilir arazi miktarı ise iklim ve şehirleşme gibi nedenlerle hızla azalmaktadır. Daha az alan kullanarak daha fazla ürün elde edilmesinin tarımsal üretim alanında önümüzdeki dönemde en çok gündeme gelecek konulardan biri olacağı tahmin edilmektedir. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde artan nüfusla birlikte daha sağlıklı yiyeceklere artan talep, azalan kişi başına ekilebilir alan ve su kaynakları ürün verimliliği açısından gübreleme faaliyetinin önemini artırmaktadır. Özellikle tarım sektörü gelişmiş ülkelerde tarımsal verim ve ürün kalitesinin artırılmasında ana besin maddeleri yanında bor gibi mikro besinlerin de yaygın ve sistematik olarak kullanıldığı bilinmektedir.

TARIMDA BOR KULLANIMI

Dünya bor tüketiminin 2017 yılında yaklaşık olarak 3,9 milyon ton civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Tarım sektöründe kullanılan bor miktarının ise yaklaşık 570 bin ton (toplam tüketimin yaklaşık %15'i) olduğu öngörülmektedir. Bu sektöre olan bor ürünleri tedarikinin ise yaklaşık %38'ini Eti Maden (219 bin ton) karşılamıştır. Tarım sektörü, cam ve seramiğin ardından dünyada borun en çok tüketildiği üçüncü sektör konumundadır.



Şekil 4: 2017 Yılı Sektör Bazında Dünya Tahmini Bor Tüketimi

Tarım alanında bor ürünleri özellikle mikro besin olarak gübre sektöründe kullanılmaktadır. Birçok doğal borat ve rafine bor ürünü mikro besin olarak kullanılabilmektedir. Ancak dünyada tarımsal amaçlı en çok tüketilen bor ürünleri boraks pentahidrat ve üleksittir. Tarım sektöründe bor;

- Mikro besin,
- Herbisit (yabani/istenmeyen bitkilerin kontrolü için),
- Pestisit (böcek ve haşerelerle mücadele etmek için),
- Ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır.

Tarımsal üretimde verimin artmasında önemli bir rol oynayan bor; bitkiler üzerindeki etkisiyle son dönemlerde yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Bitkilerde hücre duvarı oluşumu, yapısal ve fonksiyonel bütünlüğün sağlanması, şeker ve enerji metabolizmasının düzenlenmesi ve bitkinin kök, yaprak ve tohumunun gelişimi için bor mutlak gerekli olan besin elementlerinden birisidir. Bor eksikliği durumunda ise bitkilerde çok sayıda fizyolojik ve metabolik işlevin olumsuz biçimde etkilendiği ve bozulma sürecine girdiği bilinmektedir. Bu durum bitkinin büyüme gelişmesini ciddi boyutlarda azaltmakta ve bitkilerin kök, yaprak ve tohumlarının gelişiminde önemli düşüşler gözlemlenmektedir [2].

Bitkilerde bor eksikliğine yönelik olarak yapılan saha araştırmaları 1900'lerin başına kadar uzanmaktadır. Kayda geçen ilk çalışmalar H. Agulton (1910), P. Maze (1915) ve Warrington (1923) tarafından bor takviyesinin bitkilerin gelişimi üzerindeki olumlu etkilerini kanıtlamak suretiyle yapılmıştır [3,4,5]. İlerleyen yıllarda da tarımda bor kullanıma ilişkin çalışmalar artarak devam etmiştir.

Bu çalışmaların sonucunda tarım sektörü bor ürünlerinin tüketimi açısından son yıllarda önemi giderek artan bir pazar haline gelmiştir. Bor ürünleri tarım alanında temel besin olan NPK (Azot, Fosfat, Potasyum) gübreleri ile birlikte ve tek başına mikro besin olarak da kullanılmaktadır. Dünyada bor mineral eksikliği en çok asidik topraklara sahip olan yerlerde ve bol yağış alan bölgelerde gözlemlenmektedir. Özellikle tarımsal üretimin yoğun olduğu ve topraklarında bor mineral eksikliği bulunan Hindistan, Endonezya, Malezya, Brezilya ve Afrika kıtasındaki bazı ülkeler ve Kuzey Amerika'daki bazı bölgelerde borun mikro besin olarak kullanıldığı önemli ülke ve bölgelerdir.

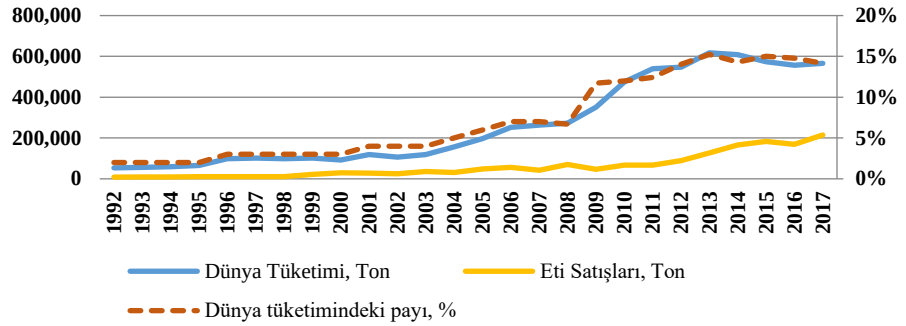


Şekil 5: Dünya Topraklarında Bor Eksikliğinin Gözlendiği Bölgeler [6]

Bor toprağa doğrudan uygulanabildiği gibi sıvı hale getirilip yapraktan da uygulanabilmektedir. Birçok doğal borat ve rafine bor ürünü mikro besin olarak kullanılabilmektedir. Dünyada toplam kullanılan bor ürünlerinin yaklaşık %14-15'i tarımsal amaçlı tüketilmektedir.

Tarımsal amaçlı bor kullanılanımı 1990'lı yıllarda dünya bor tüketiminin miktar bazında tahmini sadece %2'si iken 2000'li yılların sonuna doğru %12'ye ve son 5 yıldır ise %14-15'ler seviyesine kadar yükselmiştir. Eti Maden tarafından bu sektöre tedarik edilen toplam bor ürünlerindeki payı

miktar bazında 1990'lı yıllarda yaklaşık %15 civarında iken günümüzde bu oran %38'e kadar yükselmiştir.



Şekil 3: Tarım Sektöründe Tahmini Bor Tüketimi ve Eti Maden Satışları

Tarım sektöründe bor tüketiminde bölgesel olarak yaklaşık %57 pay ile Kuzey/Güney Amerika bölgesi öne çıkmaktadır. Burayı %32 ile Asya ve %9 ile Avrupa takip etmektedir.

Tarımsal tüketimde öne çıkan ülkeler Brezilya, Endonezya, Malezya, Hindistan, Kolombiya, ABD, Çin ve Kanada olarak sıralanabilir. Tarımsal bor tüketiminde öne çıkan ülke ve bölgelerin tahmini tüketim miktarları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Tarımsal Bor Tüketiminde Öne Çıkan Ülke/Bölgelerin Tüketim Miktarları

Ülke/Bölge	Tahmini Tüketim (Ton)
Brezilya	225.000
ABD	80.000
Endonezya	75.000
Çin	65.000
Avrupa	60.000
Malezya	35.000
Hindistan	25.000
Kolombiya	15.000
Afrika	15.000
Kanada	11.000
Türkiye	4.000

Artan dünya nüfusuna bağlı olarak gıda talebinin artması, bioyakıt üretimindeki artış, Brezilya'da kahve ve şeker kamışı üretimi artışı, Endonezya ve Malezya'da palm üretimi artışı ve Afrika'da tarımsal üretimin artışı gelecekte tarımsal bor tüketimi artışını sağlayacak temel etkenlerdendir. Bunlara bağlı olarak ülke ve bölgelerin tarımsal bor tüketiminde yıllık büyüme tahminleri de Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2 Tarımsal Bor Tüketiminde Öne Çıkan Ülke/Bölgelerin Büyüme Tahminleri

Ülke	Tahmini Büyüme Oranı
Afrika	10 %
Brezilya	4,5 %
Endonezya	4,5 %
Malezya	4,5 %
Hindistan	4,5 %
Kuzey Amerika	3 %

Avrupa	3 %

SONUÇLAR

Borun mikro besin olarak kullanımının bitkiler için önemi yapılan çalışmalarla giderek daha iyi anlaşılmaktadır. Bu sebeple tarım sektöründe bor daha yaygın ve fazla olarak kullanılma eğilimindedir. 2000'li yıllarda sektörde tüketilen bor miktarı 100 bin ton civarında iken 2017 yılında tüketim yaklaşık 570 bin tona ulaşmıştır.

Çoğalan dünya nüfusu ile birlikte artan gıda talepleri ve tarımsal üretimin bu doğrultuda artmasıyla gelecekte borlu mikro besin tüketiminin daha da artış göstermesi beklenmektedir. 2019 yılında 5,9 milyar $ olarak gerçekleşmesi beklenen toplam mikro besin pazarının 2023 yılında 9 milyar $'a çıkması öngörülmektedir. Bununla birlikte borlu mikro besin pazarının da aynı dönem içinde 900 milyon $'dan 1,350 milyar dolara çıkması beklenmektedir [7].

Pazarda artış öngörülen mikro besin talebini karşılamak amacıyla Eti Maden tarafından pazarda tüketilen mevcut bor ürünlerinin üretim kapasitesi arttırılmakta, sektörün talep ve beklentilerine uygun olarak yapılan ar-ge faaliyetleri sonucu yeni ürünler geliştirilmekte ve piyasaya sürülmektedir. Ülkemizde bu alanda bor tüketiminin arttırılması amacıyla tarım fuarlarına etkin katılım sağlanmakta, üniversitelerle ortak projeler geliştirilmekte ve tanıtım amaçlı olarak reklam filmleri yayınlanmaktadır. Ayrıca, dünyada tarımsal bor tüketiminde öne çıkan ve önümüzdeki döneme yönelik potansiyele sahip bulunan bölgeler yakından takip edilmekte ve gelişmelere göre pazarlama stratejileri uygulamaya konulmaktadır.

TEŞEKKÜR

Değerli katkılarından dolayı Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne teşekkür ederim.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Agricultural Development Strategy Overview, 2011

[2] Boron Nutrition for Optimal Plant Growth, AgriSight, Issue 12:2016

[3] Agulhon H 1910a Emploi du ore comme engrais catalytique. C. R. Acad. Sci. 150, 288–291.

[4] Maze P 1915 Determination des elements mineraux rares necessaires au developpement du mais. C.R. Acad. Sci. 160, 211–214.

[5] Warington K 1923 The effect of boric acid and borax on the broad bean and certain other plants. Ann. Bot. 37, 457–466.

[6] Shorrocks M. The occurrence and correction of boron deficiency, Pland and Soil 193: 121-148, 1997

[7] Mordorintelligence, Fertilizer Report 2019-2024

Mikronize Bor Ürünlerinden 2-4mm Boyutlu Bor Granüllerin Endüstriyel Üretim Yönteminin Geliştirilmesi

Ozan ERSAN[1], Halim Kadri KARATAŞ[2], Serdar ÖZEL[3], Recep KAYA[4]

[1]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (ozanersan@etimaden.gov.tr)

[2]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (hkadrikaratas@etimaden.gov.tr)

[3]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (serdarozel@etimaden.gov.tr)

[4]Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (recepkaya@etimaden.gov.tr)

ÖZET

Bitkisel ürünlerin yetiştirilmesinde mineral besin elementleri (gübreler) belirleyici bir rol oynamaktadır. Bitkilere besin elementleri, toprak ve kimi zaman da yapraklar üzerinden olmak üzere gübreler yoluyla sağlanır. Bitkiler her yıl büyüdükleri topraktan önemli miktarlarda besin elementi kaldırmaktadır. Örneğin verimli bir mısır bitkisi bir hektar alandan 300 kg üzerinde saf azot ve 500 grama kadar saf bor kaldırmaktadır. Her yıl bu besinler topraktan kaldırıldığı için bu besinlerin tekrar toprağa geri verilmesi gerekmektedir. Aksi durumda topraklarda ve bitkilerde dengesiz bir beslenme ortaya çıkmakta ve verim, çiftçi karlılığı düşmeye başlamaktadır.

Bitkilerde bor açlığının ortaya çıkmaması ve verimin düşmemesi için bor gübre olarak topraktan ve/veya yapraktan değişik formlarda, miktarlarda verilmektedir. Bitkilere bor; ya değişik oranlarda azot, fosfor ve potasyum içeren NPK gübreleri ile birlikte ya da tek başına örneğin; Eti Maden tarafından geliştirilen Etidot-67 Bor gübresi ile verilir.

Bu çalışma ile ülkemizde bulunan bor cevherlerinin gübre endüstrisinde kullanımının artırılması için, mikronize bor ürünlerinin talep edilen 2-4 mm granül hale getirilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün üretmiş olduğu 100 mikron (D90) altı rafine ve cevher ürünleri kullanılmıştır. Üleksit, kolemanit, boraks pentahidrat, Etidot-67 ve borik asitin kullanıldığı denemelerde yeterli fiziksel dayanıma sahip, homojen tane boyutlu ve topraktaki çözünme/dağılma süreleri birbirinden farklı özelliklerde ürünlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

ABSTRACT

The aim of the study is to increase the use of boron ores in the fertilizer industry in our country. In this context, below 100 microns (D90) refined and ore products produced by Eti Maden Operations General Directorate were used for producing of granules (2-4 mm). Ulexite, colemanite, borax pentahydrate, Etidot-67 and boric acid have been used in experiments. Sufficient physical strength and homogeneous particle size distribution have been established. By this, granules which have different soil dissolution rate and soil disintegration time have been developed.

GİRİŞ

Granülasyon; "küçük partiküllerin ayırt edilebilir şekilde kalarak daha büyük kalıcı kütleler oluşturacak formda bir araya geldikleri bütün prosesler" olarak tanımlamaktadır[1]. Günümüzde granülasyon teknolojileri ürünlerin tozlaşmasını azaltmak, yükleme-boşaltma gibi uygulamalarını kolaylaştırmak için kömür, maden ve tarım endüstrilerinde çok geniş bir alanda uygulanmaktadır. Granülasyon yöntemlerini, bağlayıcı bir sıvının toz haldeki katıları birbirine yapıştırmak için

kullanıldığı yaş yöntemler ve sıvı bağlayıcıların kullanılmadığı basınç kullanılan katı yöntemler olarak iki gruba ayırmak mümkündür.

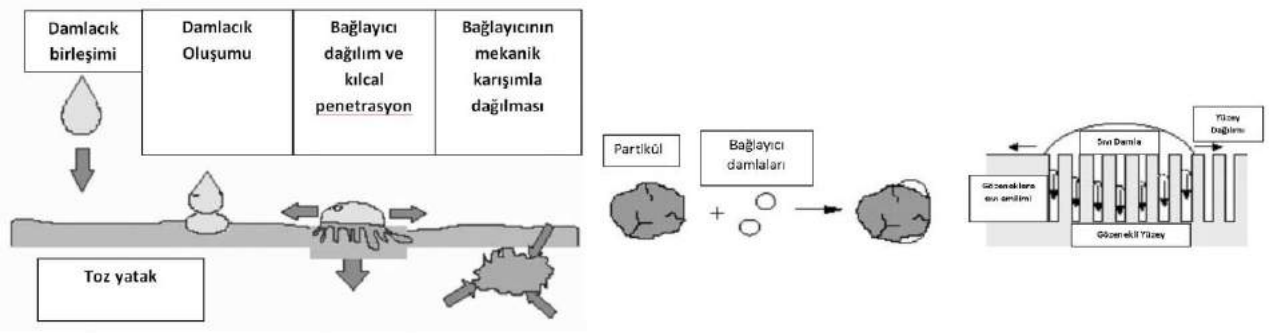
Granülasyon teknolojisinde toz türlerinin davranışlarının tanımlanmasındaki yetersizlik önemli bir zorluk olabilmektedir. Bu sebeple ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre birçok yöntem denenmiştir.

Bu yöntemler arasında tambur, yüksek hızlı mikser, düşük hızlı mikser, pan (disk) granülasyon, silindirler arası kompaktlama, ektrüder ile kompaktlama gibi sistemler bulunmaktadır.

YÖNTEM

Başkanlığımız laboratuvarlarında yukarıdaki özellikleri sağlamaya yönelik yapılan çalışmalar sırasında, "Damlatma Yöntemi" ile gerekli nitelikleri taşıyan granüller üretilebilmiştir (literatürde aşınma ve dayanım değerleri ile ilgili bilgi oldukça sınırlıdır, genel olarak parmakla sıkıldığında dağılmaması granül için yeterli görülmektedir).

Bu yöntem, granül hala getirilmek istenen toz malzemenin düz bir satıh haline getirilmesi ve üzerine her bir malzeme için belirlenen bağlayıcı solüsyonun, istenilen ürün (granül) tane boyutuna karşılık gelecek şekilde tane tane damlatılması prensibine dayanmaktadır.



Şekil 1: Damlatma yöntemi ile granüllerin oluşma mekanizması

Tek bir tıbbı enjektör ve iğne ucu ile başlanan çalışmalar, seri üretime giden yolda karşı karşıya kalınabilecek sorunların tespiti ve giderilmesi amacıyla adım adım geliştirilmiştir. Bu geliştirme basamaklarında, her bir ürün için kullanılacak bağlayıcı solüsyonların tespiti, konsantrasyon değerleri ve damlatma mekaniğinin (basınç ve iğne ucu kalibresi, başlık sıklığı ve düzeni) anlaşılmasına yönelik gerekli denemeler yapılmıştır.

Laboratuvar ölçekli çalışmalar sonucunda aşağıdaki sistem ile konveyör bant ve damlatma sistemi simule edilmiştir. (Bkz: Şekil 2 ve 3)



Şekil 2: Öndeki silodan dökülen hammadde ile düz satıh oluşturulmaktadır. Arkadaki damlatma sistemi ile bu satıh üzerine damlatma yapılmaktadır.



Şekil 3: Damlatma sonrası oluşan düz ve granül içeren yüzey. Burada elde edilen granüller önce harmanlanıp sonra da elekten geçirilmektedir ve kurutma işlemine tabi tutulmaktadır.

Yöntemin avantajları:

Bu yöntem ile üretim, ileri teknoloji gerektirmeyen oldukça sade ve basit bir proses olarak yönetilebilmektedir. Bu durum yatırım maliyetini önemli ölçüde aşağıya çekmekle kalmayıp aynı zamanda sistem idaresi için gerekli personelin eğitimini oldukça basit ve hızlı hale getirmektedir. Prosesin basitliği oluşabilecek arızalara kolayca müdahale etmeyi mümkün kılmaktadır.

Sistem modüller üzerinden tasarlanabildiğinden (100kg/saat, 250kg/saat .. vb) uzun vadede öngörülen satış hedefleri için ilk etapta yatırım yapma zorunluluğunu ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca modüler sistem, fabrikanın kendiliğinden yedekli çalışmasına olanak sağlamaktadır, ilave tedbirlere gerek kalmamaktadır.

Üretim sırasında kullanılan hem bor ürünleri hem de bağlayıcılar için kayıp oranları sıfıra yakındır.

Yöntem ile spesifik kullanım alanları için gerekebilecek kimyasal içerik istenilen seviyelere çekilebilir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Solüsyon tespit ve konsantrasyon belirlenmesi çalışmalarında piyasanın istemiş olduğu kimyasal ve fiziksel özellikleri karşılayabilecek ve tarım sektöründe kullanılan bağlayıcı kimyasallar temel alınmıştır. Sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, mannitol, gliserol, sülfürik asit, borik asit ve sodyum silikat ile yapılan *laboratuvar ölçeğindeki* denemeler neticesinde, en iyi sonuçlar boraks pentahidrat için kütlece %12'lik mannitol, üleksit için kütlece %50'lik sodyum silikat çözeltileri kullanılarak elde edilmiştir. Ancak denemeler sırasında pek çok faktör kontrol edilemediğinden bunlar *nihai sonuçlar değildir*. Kesin karar ancak pilot ölçekli çalışma ile mümkün hale gelecektir Laboratuvarlarımızda yapılan ölçümler, kimyasal test sonuçları, elek analizi bilgileri, hammadde kayıp oranları ve granüllere ait tablolar aşağıdadır (Bkz: Tablo1, 2, 3, 4, 5).

Tablolardaki değerler %12'lik Mannitol & Boraks pentahidrat ve %50'lik sodyum silikat & Üleksit içindir.

Tablo 1. Granül Boraks Pentahidrat ve Granül Üleksit Ortalama Basma Dayanımları (Newton)

	Granül Boraks Pentahidrat	**Granül Üleksit**
Basma Dayanımı Değeri (Newton)	**22**	**24**

Tablo 2. Granül Boraks Pentahidrat ve Granül Üleksit Aşınma Testi Sonuçları (%X)

	Granül Boraks Pentahidrat	**Granül Üleksit**
Aşınma Oranları(-250 mikron) %	**<7**	**<0,3**

Tablo 3. Granül Boraks Pentahidrat ve Granül Üleksit Elek Analizi Sonuçları (%X)

	Granül Boraks Pentahidrat	**Granül Üleksit**
+4mm	**<1**	**<1**
2-4 mm	**>98**	**>98**
0-2 mm	**<1**	**<1**

Tablo4. Granül Boraks Pentahidrat ve Granül Üleksit Üretiminde Hammadde Kayıpları (%X)

	Granül Boraks Pentahidrat
BoraksPentahidrat	**<0,5**
Mannitol (bağlayıcı)	**<0,5**

Tablo 5. Granül Boraks Pentahidrat ve Granül Üleksit Ortalama Kimyasal Değerler (%X)

	Granül Üleksit
Üleksit	**<0,5**
SodyumSilikat (bağlayıcı)	**<0,5**

	Granü Boraks Pentahidrat	**Granül Üleksit**
B_2O_3	**41**	**32**
Sodyum, NaO	**18**	**6,2**
Kalsiyum, CaO	******	**15**
Silisyum, Si	******	**5,5**

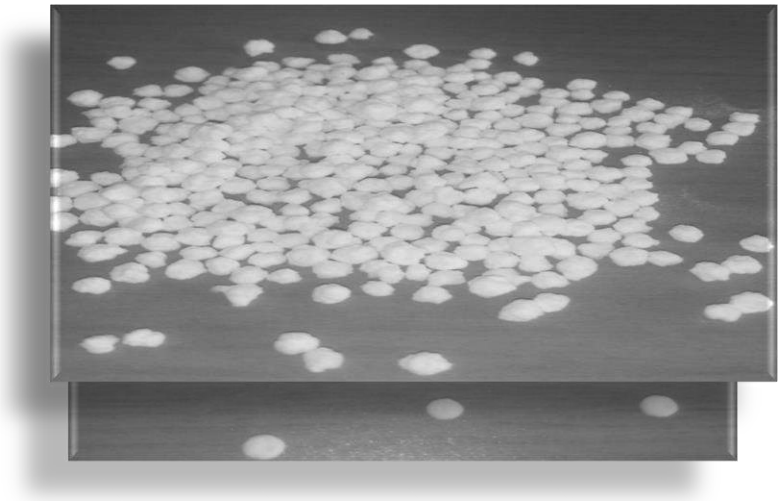
**: Analiz edilmemiştir.

SONUÇLAR

Toprağa veya bitkilere uygulanabilen, içerisinde bir ya da daha çok besin bulunduran gübreler bitkilerin gelişimini artırır, ürün kalitesini iyileştirir ve birim alandan daha çok ürün elde edilmesini sağlar. Toprağa karışma sürelerinin ve taneciklerin toprağa saçılma mesafelerinin kontrol edilebilmesi sebebiyle pazarda en çok talep edilen form 2-4 mm boyutlu granüllerdir.

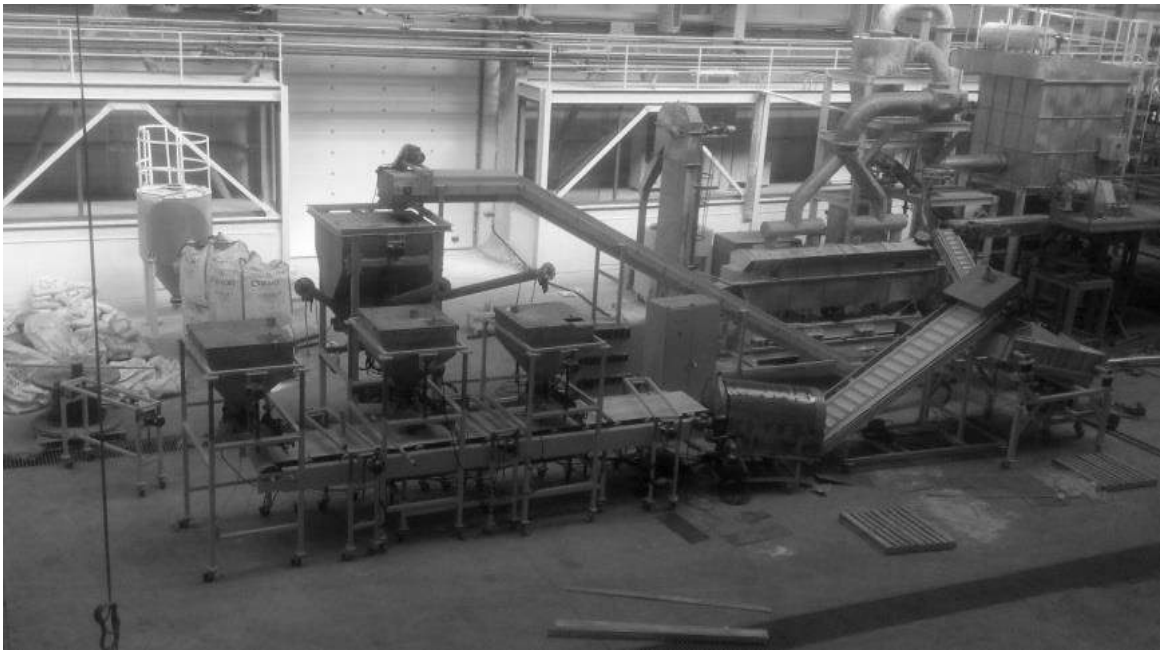
Laboratuvar ölçeğinde "damlatma yöntemiyle" yapılan denemeler sonucunda tarım sektöründe kullanılmak üzere gerekli niteliklere sahip granüller elde edilmiştir.(Bkz: Şekil 4 ve 5)

Şekil 4: +2-4 mm Granül Boraks Pentahidrat



Şekil 5: +2-4 mm Granül Üleksit

Tamamlanan bu çalışmalar neticesinde Kırka Bor İşletme Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Merkezinde pilot ölçekli tesis kurulmuştur(bkz: Şekil 6). Burada endüstriyel üretim için gerekli parametrelerin belirlenmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bu parametreler içerisinde damla seriliği, damla boyutu, elek açısı ve çeşitleri, kurutma parametreleri gibi başlıklar mevcuttur.



Şekil 6: Damlatma yöntemi pilot tesisi

TEŞEKKÜR

Tüm katkılarından dolayı Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne teşekkür ederiz.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Perry’s Chemical Engineer’s Handbook

Diamonyum Fosfat Çözeltilerinde Borojipsin Çözülmesiyle Üretilen Kompoze Gübrenin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Rövşen Guliyev [1]*, Havva Mumcu Şimşek[2]

[1]Ardahan Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Ardahan, Türkiye

[2]Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Osmaniye, Türkiye

ÖZET

Sunulan çalışmada borojips atığının diamonyum fosfatla reaksiyonu sonucunda elde edilen bor içerikli kompoze gübrenin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Laboratuar koşullarında diamonyum fosfat, borojips ile 1.0:1.0 mol oranlarında karıştırılmış, karışma esnasında katı/sıvı (K/S) oranı 1/3, sıcaklık 50°C, karışma süresi 60 dakika, pulpun karışma pH'ı 5,0 ve karışma hızı 600 devir/dakika tutulmuştur. Elde edilen bor içerikli kompoze gübrenin nemi, tane (granül) iriliği, sıkışık ve gevşek hacim ağırlığı, granül kırılma direnci, yığılma açısı incelenmiştir.

Sonuç olarak borojips atığı ve diamonyum fosfattan üretilen bor içerikli kompoze granül gübrenin fiziksel özellikleri incelenmiş ve Ulusal ve Uluslararası Standartlara uyduğu görülmüştür.

GİRİŞ

Sanayinin günden güne gelişmesi endüstriyel atıkların artmasına, bu da çevrenin kirlenmesine neden olmaktadır. Çevrenin korunması bu atıkların tekrar kullanılması veya geri dönüşümüyle mümkündür. Bu durum aynı zamanda tabii kaynakların etkili kullanılmasına neden olmaktadır.

Kolemanitten borik asit üretiminde bir ton ürün başına yaklaşık üç ton borojips atığı oluşmaktadır (Yünlü 2016) . Bilindiği gibi Türkiye'nin borik asit fabrikalarında yılda 385 bin ton borik asit üretilmektedir (Bor sektör raporu 2014).Bu da yılda 1155 bin ton asit özellikli endüstriyel atık oluştuğu anlamına gelmektedir. Bu probleminin en uygun çözümü, atık borojipsin hammadde olarak değerlendirilmesidir. Borojipsin hammadde olarak kullanılması çevre kirlenmesini önlemekle kalmayıp, aynı zamanda ekonomik olarak fayda sağlamaktadır.

Borojips endüstriyel atığı gübre üretiminde kullanılmaktadır (Guliyev 2015;Guliyev 2018) Gübre üretiminde endüstriyel atıkların kullanılması düşük girdi maliyeti sebebi ile gübre fiyatlarının düşürülmesine fırsat sağlayabilir. Aynı zamanda atıkların kullanımı bunların bertaraf ve depolama maliyetlerini önemli ölçüde azaltabilir (Gönüllü 2004).

Mineral gübrelerin kimyasal içeriğinin yanında fiziksel özellikleri de çok önemlidir. Mineral gübrelerin kimyasal içeriği var olan standartlara uygun olsa da gübrelerde karşılaşılan sorunlar fiziksel özelliklerinin uygun olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle gübrelerin fiziksel özelliklerinin bilinmesi ve bu özellikleri etkileyen faktörleri incelemek çok önemlidir.

Ayrıca Gübrenin fiziksel özelliklerinin bilinmesi gübre depolama, taşınma, toprağa serpilme gibi fiziksel işlemlerin uygulanmasında etkilidir (Hofstee 1990;Miller 1996).

Bu çalışmanın amacı borojips atığı kullanarak üretilen bor ve kükürt içerikli granül kompoze gübrenin fiziksel özelliklerini karakterize etmektir. Borojips atığının katkısı ile üretilen granül kompoze gübrenin, tane iriliği ve boyut dağılımı, granül kırılma direnci, gevşek ve sıkışık hacim ağırlığı, yığılma açısı incelenmiştir. Elde edilen sonuçların Ulusal ve Uluslararası Standartlarda ortaya konulan özelliklere uygunluğu kontrol edilmiştir.

YÖNTEMLER

Deneylerde kullanılan borojips Türkiye'deki Eti Holding Emet borik asit fabrikasından temin edilmiştir. Nemli olan borojips önce havada kurutulduktan sonra etüvde (Gemo DT104) 100ºC sıcaklıkta sabit tartıma ulaşıncaya kadar kurutulmuştur. Laboratuvar tipli bir öğütücüde öğütülüp ölçüsü 100 mesh olan elekten geçirilmiş ve içeriği analiz edilmiştir. Araştırmada kullanılan borojipsin kimyasal içeriği Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Borojipsin kimyasal içeriği

Bileşen	**B_2O_3**	**SiO_2**	**SO_3**	**CaO**	**MgO**	**Fe_2O_3**	**Al_2O_3**	**Na_2O**	**SrO**	**As_2O_3**	**H_2O**
Bileşim(%)	6.52	7.14	43.40	26.38	1.15	0.72	0.83	0.16	0.95	0.15	12.60

Laboratuvar koşullarında diamonyum fosfat borojips atığı ile 1.00:1.00 oranlarında karıştırılır. Belirli miktardaki diamonyum fosfat, hacmi 1000 ml olan ve mekanik karıştırıcı (Dragonlab OS20-S) ile donatılmış reaktöre konulur ve katı/sıvı oranı 1\3 olacak miktarda su ilave edilir ve 50° ye kadar ısınır. Daha sonra reaktöre belirli miktarda borojips ilave edilir ve reaktanların karışması belirli süre devam ettirilir. Karışma esnasında katı/sıvı (K/S) oranı 1\3, sıcaklık 50°C, karışma süresi 60 dakika, pulpun başlangıç karışma pH'ı 5,0 ve karışma hızı 600 devir/dakika tutulmuştur. Oluşan pulp etüve konulur ve 2-3 saat 90-100°C'e sıcaklıkta tutulur.

Laboratuvar koşullarında elde edilen kompoze gübre oda sıcaklığına kadar soğutularak UV-Spektrofotometre (Termo Evolution 220) ve ICP-MS (Spectro blue ICPOS) cihazlarında belirli metotlarla azot, tüm P_2O_5 , kalsiyum ve kükürt tayini yapılır (Pozin 1980 ;Kacar 2012)Gübre içeriğindeki bor tayini gravimetrik yöntemle yapılmıştır (Ün1990).

Nem tayini gübrenin etüvde kurutma yöntemiyle yapılmıştır (TS 2832-1)

Gübrenin gevşek hacim ağırlığı tayini boyutları tanımlanmış standart bir huniden hacmi bilinen bir ölçü kabına akıtılması ve tartılması esasına dayanır (TS 3740 EN 1236-1,Önal 2006).

Gübrenin sıkışık hacim ağırlığı tayini onu bir kaba doldurduktan sonra belirlenen koşullarda sıkıştırılarak yapılır (TS 6801 TS EN 1237).

Gübrenin yığılma açısı tayini belli koşullar altında yatay bir taban plakası üzerine serbest düşmesi sonucunda oluşan koni şeklindeki gübre yığının taban acısının ölçülmesi ile yapılır (TS EN 12047-1).

Gübrenin granül kırılma direncinin tayini, en az 25 adet gübre granülü sertlik ölçüm cihazında kırılarak ölçülür (Alanyurt vd. 2009).

Parçacık boyutu (d_{50}), GSI (Granulometric Spread Index), UI (Uniformity Index) veya elek boyut analizi yapılarak belirlenir.

GSI aşağıdaki denklemle hesaplanır (Fulton *et al*. 2016; Miserque *et al*.2008).

$$GSI = \frac{(d_{84} - d_{16})}{2 * d_{50}} * 100$$

UI, Granül gübrenin % 95'ni ihtiva eden parçacıkların % 10 a oranının 100 ile çarpımıdır(Önal 2009)

$$UI = \left(\frac{d_{95}}{d_{50}}\right) * 100$$

Elde edilen sonuçlar tablo 3' de verilmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo' 2 de görüldüğü gibi borojips atığı ve diamonyum fosfattan üretilen kompoze gübrenin içeriğinde azot ve fosforun miktarı bir miktar azalmaktadır. Ancak üretilen yeni gübrede azot ve fosfor dışında bor, kalsiyum ve kükürt gibi besi maddeleri ihtiva etmektedir. Toplam bitki besi maddeleri miktarı her iki gübrede bir birine yakın olduğu görülmektedir. Ancak borojips atığı ve diamonyum fosfattan üretilen kompoze gübrede bitkilerin ihtiyaç duyduğu besin maddelerinin sayısı fazladır. Bunun sonucunda yeni üretilen gübrenin verimlilik etkisinin artacağı düşünülmektedir. Benzer sonuçlar borojips katkısıyla triple superfosfat üretiminde elde edilmiştir (Guliyev 2015)

Tablo 3' de görüldüğü gibi üretilen kompoze gübrenin yoğunluğu diamonyum fosfatın yoğunluğundan daha fazladır. Bilindiği gibi gübrenin yoğunluğun fazla olması onun taşınma maliyetinin azalmasına neden olur. Bunun dışında yoğunluğun gübre serpme makinelerinin gübrenin yayılma genişliği üzerinde doğrudan etkisi vardır. Daha yoğun partiküller geniş alana yayılabilir ve serpme makinelerinin yüksek döner disk hızlarında toz oluşmaz. Yoğunluğu az partiküller geniş alana yayılmaz ve daha yüksek disk hızlarında granüllerin parçalanmasından dolayı toz oluşur (Pare *et al.* 2009).

GSI değeri ne kadar düşük olursa, gübrenin parçacık boyutu o kadar düzgün olur ki, bu da üniform yayılma sağlanmış olur.

Tablo 2. Kompoze gübrenin kimyasal özellikleri

Özellikler	Diamonyum fosfat (DAP)	Kompoze Gübre
Serbes rutubet muhtevası, %	1.5	0.8
Azot muhtevası, %	$18_{-1.1}$	12.84
Kükürt muhtevası, %	-	10.22
Bor muhtevası, %	-	0.47
Kalsiyum muhtevası , %	-	10.15
Suda ve nötral amonyum sitratta çözünen P_2O_5	$46_{-1.1}$	31.40

Tablo 3. Kompoze gübrenin fiziksel özellikleri

Özellikler		Diamonyum fosfat (DAP)	Kompoze Gübre
Tane büyüklüğü, %	**(1-4) mm elekler arası**	En az 90	91
	1mm elek altı	En çok 3	3
Gevşek hacim ağırlığı, kg/m^3		1253,43	1363,32
Sıkışık hacim ağırlığı, kg/m^3		1258,23	1370,87
Yığılma açısı, derece		89,91	89,55
Gübrenin nem oranı,%		0,60	0,80
Granül kırılma direnci, kg/granül		2,92	2,85
GSI		16,0	17,6
UI		76,9	75,0

UI değerleri gübre granüllerinin boyut açısından tek biçimli olduğunu gösterir. UI değeri ne kadar büyük olursa gübrenin partikül boyutu daha düzgün olur.

Granül kırılma direnci, basınç altında deforme olmaya veya kırılmaya karşı granüllerin direnci olarak tanımlanır. Kırılma direnci granül malzemenin gübreleme, taşınma ve aktarma işlemleri sırasında uygulanan basınç sınırlarını belirlemede yararlı olmaktadır. Depolama ,taşıma ve gübreleme işlemleri granül gübrenin parçacık yoğunluğunu ve parçacık boyutunu etkileyebilir. Granül kırılma direnci küçük olan gübreler bu işlemler sırasında granüller ezilerek toz haline dönüşür.

SONUÇLAR

Borojips atığının katkısı ile üretilen kompoze granül gübrenin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçların Ulusal ve Uluslararası Standartlarda ortaya konulan özelliklere uygunluğu kontrol edilmiştir

Borik asit üretiminin atığı olan borojipsin gübre üretiminde kullanılması borojipsin depolanma maliyetini önemli ölçüde düşürür ve çevre kirlenmesini azaltabilir. Atık kullanılması gübre giriş maliyetini düşürebilir. İçeriğinde azot ve fosfor ana besi maddesi, kalsiyum ve kükürt yardımcı besi maddesi ve bor mikro besi maddesi ihtiva eden kompoze gübre üretimine imkan verir.

Sonuç olarak borojips bor içerikli gübre üretiminde alternatif hammadde kaynağı olabilecek potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Alayunt,F.A.,Önal,İ.,Aykas,E.,Katı Mineral Gübrelerin Bazı Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler, 25.Tarımsal Mekanizasyon Ulusal Kongresi,01-03 Ekim,İsparta,s.225-233, 2009.

Bor Sektör Raporu, Eti Meden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2014

Fulton J.,Port K., Physical Properties of Granular Fertilizers and Impact on Spreading. College of Food, Agricultural and Environmental Sciences,1-9,2016.

Guliyev R., An investigation of borogypsum utilization for the production of triple superphosphate containing boron fertilizers, Fresenius Environmental Bulletin, 24(3), 748-754, 2015.

Guliyev R. Borojips endüstriyel atığının bor içerikli diamonyum fosfat üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi,Bor Dergisi,3(2),87-92, 2018

Gönüllü T., Endüstriyel Kirlenme Kontrolü. İstanbul,466s, 2004

Hofstee J. W. and Huisman W., "Handling and spreading of fertilizers. Part 1: physical properties of fertilizer in relation to particle motion," Journal of Agricultural Engineering Research, vol. 47, pp. 213–234, 1990.

Kacar Burhan., Temel Laboratuvar Bilgisi 1 - Bitki, Toprak ve Gübre Analizleri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2012.

Miller P. C. H., The measurement and classification of the flow and spreading characteristics of individual fertilisers, Proceeding no. 390, The International Fertiliser Society, York, UK, 1996.

Miserque O., Pirard E., Schenkel Y., Mostade O and Huyghebaert B, Spreading segregation of blended fertilizers: influence of the particles properties. Applied Engineering in Agriculture, vol. 24, no. 2, pp. 137–144, 2008.

Önal,İ., Ekim, bakım, gübreleme makinaları.Ders kitabı,Ege üniversitesi yayınları,623s, 2006.

Ün, R., Organik Kimya, İstanbul Üniversitesi, Yayın No:3617, 233-282, İstanbul, 1990.

Pozin M., Rukovodstvo k praktıceskim zanyatiyam po teknologii neorganiceskiy veşest, Lelingrad ,1980.

Pare, M. C., S. E. Allaire, L. Khiari, and C. Nduwamungu, Physical properties of organo-mineral fertilizers—Short Communication. Canadian Biosystems Engineering, vol. 51, no. 3, pp. 21–27, 2009.

Yünlü K, Bor bileşikleri, sentez yöntemleri, özellikleri, uygulamaları,Ankara, 2016

The Removal of Boron Emissions from Glass Furnace Flue Gases, Resulting in the Production of an Agricultural Boron Fertilizer

Igan Hayati

Kemitel Ltd. (igan@kemitel.com)

ABSTRACT

A novel process for the removal of boron emissions from glass furnace flue gases has been investigated. The process involves the use of monoethanolamine (MEA) as a solvent for boron from flue gases. The resulting saturated boron solution could then be used as "Liquid Boron" in agricultural boron applications.

An experimental apparatus was set-up which consisted of a furnace maintained at 450°C. A 50g boric acid sample was placed in the furnace. The fumes generated from the sample were extracted using a vacuum pump and passed through a 100ml column of MEA. Analysis of the exhaust fumes after the MEA column showed that the MEA removed over 99% of the boric acid vapours.

The experimental apparatus was then transported and installed in an industrial glass factory where the exhaust gases from the factory furnace were passed through the MEA column. Again, the tests showed that the MEA removed over 99% of the boron from the furnace flue gas.

During scale up of the process, it was discovered that the boronated MEA, generated "mist-like" fumes which were very difficult to trap or condense. Following various attempts to trap these MEA fumes, it was found that they could be precipitated and collected using an electrostatic field. The precipitated liquid from these fumes contained a high concentration of boron which can be used in agricultural boron applications.

A patent protecting this process and technology has already been granted. The next stage in the development of this project is to construct a mobile pilot plant which can be transported to any glass factory and tested for the removal of boron from the exhaust furnace fumes.

INTRODUCTION

The glass sector is a major end-use for borate products. During glass production, furnace flue gases are allowed to pass through scrubbers and filters to capture most of the particulates and gaseous species in the flue gas stream. Metaboric acid is one of the gaseous species which is volatile at high temperatures and can pass through dust filters without being trapped and is consequently released to the environment. Various methods have been attempted for removing metaboric acid from the furnace flue gases such as the spraying of sodium carbonate or calcium hydroxide to react with the boron in the flue gases and form sodium borate or calcium borate. However, these methods have been found to be ineffective and have poor efficiency in capturing the boron. In the meantime, regulatory legislation is exerting pressure on the glass industry to reduce its boron emissions.

A novel concept is presented in this paper which involves the removal of boron from the furnace flue gases using monoethanolamine (MEA). Monoethanolamine (MEA) is widely used as a CO_2 absorbent in power stations[1]. MEA is also well known as a solvent for boron in agricultural foliar applications. Boric acid is dissolved in MEA to produce a very strong boron solution (Liquid Boron) containing 11%B (equivalent to 36%B_2O_3). The solution is dissolved in a spray tank and sprayed on crops[2].

The novel concept presented in this paper involves the removal of boron from the furnace flue gases so that the resulting boron containing MEA could be used as an agricultural boron fertiliser for foliar applications.

EXPERIMENTAL METHODS

Initial CelSian Tests

To test this novel concept, CelSian Glass Institute in Eindhoven, Holland were approached and commissioned to conduct the experiments. To prove the concept, a 50g sample of boric acid was placed in a furnace at 450°C, the exhaust gas from the furnace was passed through a 100ml column of MEA and then to 1N nitric acid columns which are used as a trap (Fig.1). These nitric acid samples were used to analyse for boron using ICP (Inductive Coupled Plasma). Two tests were carried out; in the first the exhaust gases were passed directly to the nitric acid trap. The boron measured in the trap was 900ppm. In the second test, the exhaust gases were passed through the MEA column before sending to the nitric acid trap. In this test, the boron level was <5ppm which is equivalent to 99% removal of boron. This test demonstrated that the concept of using MEA to remove boron from furnace flue gases is viable.

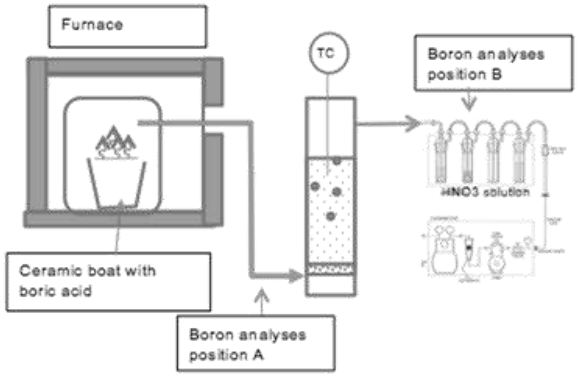


Fig. 1: Initial Experimental Set-up

A further test was conducted where CO_2 was introduced into the flue gases to mimic industrial glass furnace flue gases. Again, the tests showed that the boron capture by the MEA was over 99%.

RESULTS AND DISCUSSION

The experimental apparatus was then transported to a glass factory where a 1% bleed from the glass furnace exhaust gas was taken and bubbled through a column of MEA. Again, this test showed that the MEA absorbed 99% of the boron from the flue gases. As can be seen from Fig. 2, the boron reduced from 230ppm to <2ppm. Analysis of the solution showed that the MEA also absorbed other chemicals from the exhaust gases such as sulphur and iron. Both of these elements are plant nutrients and can be incorporated in an agricultural product.

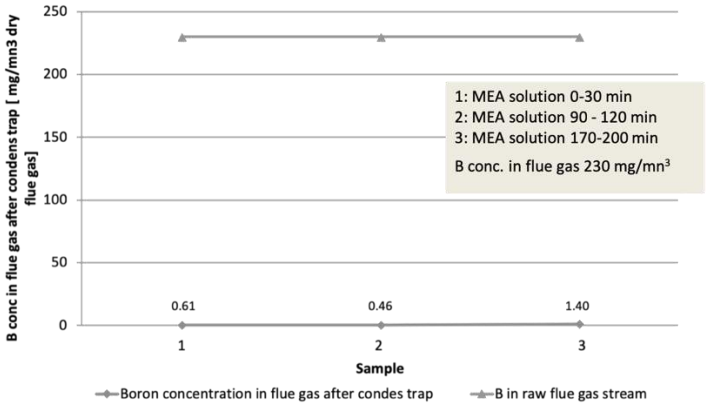


Fig. 2: Boron concentration before and after MEA treatment

Tests at Eti-Maden TDD

Larger scale tests were then conducted at Eti-Maden Technology Development Department (TDD). The experimental apparatus in the Ankara laboratory consisted of a tubular rotating furnace for the generation of boric acid vapours. The exhaust fumes from the furnace are pulled through the bottom of a packed column containing MEA using a vacuum pump. The MEA is pumped counter current to the gas flow at the top of the packed column from a jacketed steel vessel and recycled back using a peristaltic pump. Having passed through the packed column, the exhaust gases then pass through a conical flask to trap any liquid MEA carried with the exhaust gases and then bubbled through 3 columns containing 200ml of 1N nitric acid to detect any boron remaining in the exhaust gas and finally to the atmosphere through an extraction fan. Boron absorbed in the MEA and in the nitric acid columns was measured by drawing samples from the columns and analysing them using ICP.

Boron Vapour Generation:

250g sample of boric acid was placed in the rotary furnace at 350°C. The boric acid fumes were then passed through the MEA column. Unexpectedly, when the boric acid fumes were in contact with the MEA, very fine fumes were observed passing with the exhaust gases. These MEA fumes could not be trapped and passed through the nitric acid columns into the atmosphere.

Several attempts were made to capture these fumes such as cooling to condense them, passing through a fine filter and through a column of sodium hydroxide but with no success. This phenomenon of the MEA fumes was investigated further as CelSian. It was noted that the hot fumes were generated when the hot boron gases became in contact with the MEA solution.

Electrostatic Precipitation

The MEA/boron fumes were extremely fine to be captured by filters or condensed by a heat exchanger. It was then decided to apply an electrostatic field across the flow of the MEA/boron fumes. Two electrodes were placed above the packed column, one at high voltage of 30kV and the other earthed. When the MEA/B fumes were generated and passed though the column and the electrostatic field was switched on the MEA/B mist disappeared instantly. It is most likely that the mist was attracted to the earthed electrode and condensed.

Analysis of the condensed liquid showed that it was very rich in boron. Over 99% of the boron was captured using the electrostatic precipitation technique. This demonstrated that electrostatic precipitation can be used to capture the MEA/B fumes ready to be used by farmers.

CONCLUSIONS

The research so far has demonstrated that MEA is effective in removing boron fumes from glass furnace exhaust gases. It has also been demonstrated that the unexpected MEA/boron mist generated when the boron fumes become in contact with the MEA can be eliminated using an electrostatic field. It has been shown that the electrostatically precipitated liquid was very rich in boron and could be used as a boron fertiliser for foliar applications.

The next steps in this research is to build a portable pilot plant with an electrostatic precipitation unit to be transported to glass factories and tested using real furnace flue gases. A European patent has been applied for by Etimine in Luxembourg and the patent has recently been granted[3].

ACKNOWLEDGEMENTS

Special thanks go to Etimine S.A. for their support in sponsoring this research. Thanks also, go to Eti-Maden TDD in Ankara and CelSian laboratories in Holland for conducting the laboratory experiments.

REFERENCES

1. Jaeheum Jung etal, Advanced CO_2 Capture Process Using MEA Scrubbing, Energy Procedia, Volume 37, 2013, Pages 1778-1784

2. United States Patent No. 4,844,725. Title: Aqueous boron containing compositions.

3. European Patent Application No. 16707496.2 from PCT Patent Application No. PCT/GB2016/000030. Title: A process which is for the removal of gaseous boron species from furnace flue gases and which is such that an agricultural fertiliser is produced.

Farklı Şekillerde Bor Uygulamalarının Şekerpancarı Yapraklarının Bor Kapsamı, Verim ve Kalitesine Etkileri

Fatma GÖKMEN YILMAZ[1], Nesim DURSUN[1], Tamer DEĞER[2], Mehmet Gökhan YAZGAN[2],Sait GEZGİN[1]

[1]Selçuk Ün. Ziraat Fak. Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Böl.,Konya,[2] Konya Şeker Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi, fgokmen@selcuk.edu.tr, sgezgin@selcuk.edu.tr,

ÖZET

Ülkemizin şekerpancarı üretiminin %30'unun gerçekleştirildiği Konya ilinde farklı şekillerde bor uygulamaların Coyote şekerpancarı çeşidinin yapraklarının bor kapsamı, verim ve kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla tarla şartlarında bu çalışma yürütülmüştür. Tesadüf blokları deneme desenine göre üç tekerrürlü olarak yürütülen denemede bor; toprak (1.2 kg da^{-1} Etidot-67, $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$, % 20.8 B) ve yaprak (%0.15 Etidot-67 ve yayıcı yapıştırıcı) olmak üzere iki farklı şekilde uygulanmıştır. Araştırma sonucunda, şeker pancarına bor uygulamalarının şeker pancarının yumru verimi, arıtılmış şeker oranı ve verimi, yaprakların bor içeriği istatistiki bakımdan önemli düzeyde etkilemiştir. Bu durum belirtilen özelliklerin bor uygulamalarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Bor uygulaması ile şeker pancarı bitkisinin yumru verimi, şeker oranı ve yaprakların bor içeriği kontrole göre arttığı belirlenmiştir. Ayrıca topraktan bor uygulaması verimde artış sağlamakla birlikte, yapraktan bor uygulaması kadar etkili olmamıştır.

ABSTRACT

In Konya province, where 30% of the sugar beet production of our country is realised, this study was carried out in field conditions in order to determine the effects of different forms of boron applications on the boron content of leaves, yield and quality of Coyote sugar beet. The experiment conducted in randomized block design with three replications in the soil (1.2 kg da^{-1} Etidot-67, $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$, 20.8% B) and leaf (0.15% Etidot-67 and spreading adhensive) boron has been applied in two different forms. As a result of the result, yield of sugar beet, refined sugar ratio, refined sugar yield and boron content of leaves were significantly affected by boron applications. This condition indicates that the specified properties is changed depending on the boron applications. It was determined that the yield of sugarbeet, sugar ratio and boron content of leaves of boron application increased compared to control. In addition, soil boron application showed a partial increase in yield, but it was not as effective as foliar boron application

GİRİŞ

Bor elementi bitkilerinin büyümesi ve verim oluşturma kapasitesi üzerinde belirleyici etkilere sahip olan bir elementtir. Bitkilerde borun noksanlık ve toksisite belirtileri diğer besin elementlerine göre daha yaygın olarak görülmektedir. Orta Anadolu Bölgesinde yer alan Konya yöresinde önemli miktarda şekerpancarı yetiştiriciliği yapılmakla birlikte bu yörede Gezgin ve ark. (2002) tarafından

yapılan çalışmalarda toprakların % 26.5'inin bor kapsamının şeker pancarı için yetersiz olduğu belirlenmiştir. Bitkilerin bor alımı topraklarda bitkiye elverişli bor miktarı, toprak reaksiyonu, organik madde içeriği, değişebilir katyonların cins ve miktarları, nem içeriği ve sulama suyunun kalitesi gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Bitki çeşidine göre değişmekle birlikte topraklarda elverişli bor noksanlığı 0.5 mg B/kg'dan daha az olması durumunda görülmektedir. Özellikle kurak ve yarı kurak iklim bölgelerinde, toprağın drenajının yetersiz ve tuzlu veya sodyumlu olması durumunda genellikle topraklarda bor toksisitesi (fazlalığı) ortaya çıkmaktadır (Sakal ve Singh, 1995; Silva ve ark., 2018). Ancak Ülkemiz tarım topraklarında hem bor noksanlığı ve hem de bor toksisitesi görülmektedir. Bitkisel üretimde bor toksisitesi gibi bor noksanlığı da verim ve kaliteyi etkilemektedir. Şeker pancarında üretimin artırılması, öncelikle yetersiz olan besin elementlerinin uygun miktar ve şekillerde uygulanması ile mümkün olur. Bu nedenle farklı şekillerde uygulanan borun şeker pancarı yapraklarının bor kapsamı, verim ve kalitesine etkilerini belirlemek amacıyla bir çalışma yapılmıştır.

YÖNTEMLER

Deneme, Konya Şeker Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi'nin Çumra Güvercinlik deneme tarlasında üç tekerrürlü olarak kurulmuş ve yürütülmüştür. Denemede Coyote şeker pancarı çeşidine bor; toprak (1.2 kg da^{-1} Etidot-67, $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$, % 20.8 B) ve yaprak (%0.15 Etidot-67 ve yayıcı yapıştırıcı) olmak üzere iki farklı şekilde uygulanmıştır. Topraktan bor uygulaması ekim esnasında, yapraktan bor uygulaması ise mayıs ayında çapa sonrası, temmuz ve ağustos ayı başında olmak üzere 3 defada uygulanmıştır. Hasat edilen pancarların baş ve yaprakları kesildikten sonra kalite analizleri için kıyım alınmadan önce tazyikli su ile yıkanan pancarlar tartılarak pancar (kök) verimi belirlenmiştir. Laboratuvarda kökte şeker oranı (ŞO) ICUMSA (1974)'ya göre tespit edilmiştir. Temmuz ayında alınan yaprak örnekleri önce musluk suyu sonra sırasıyla 0.1 N HCl çözeltisi, iki kez saf su ve bir kez de deiyonize saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra hava sirkülasyonlu kurutma dolabında 70 °C'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Kuruyan numuneler tungsten kaplı bitki öğütme değirmeninde öğütülmüştür. Polietilen kaplarda muhafaza edilen öğütülmüş numuneler analiz öncesi tekrar 70℃'de kurutulmuştur. Bu numunelerden 0.2 g tartılarak 5 ml HNO_3+2 ml H_2O_2 eşliğinde yüksek sıcaklık (210℃) altında mikrodalga cihazında (CEM MarsXpress) çözündürülmüştür. Çözündürülen numunelerdeki bor miktarları ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) (Varian-Vista Model) cihazında belirlenmiştir. Araştırmada elde edilen sayısal değerlerin istatistiksel analizinde MSTAT-C ve JMP 5.0.1a paket programından yararlanılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Denemede farklı şekillerde bor uygulamasının yumru verimi, arıtılmış şeker oranı, arıtılmış şeker verimi ve yaprakların bor içeriği üzerine etkileri istatistiki olarak önemli bulunmuştur. Ekim öncesi dekara 250 gram saf bor sağlayacak miktarda 1.2 kg Etidot-67 (%20.8 B) uygulanmasıyla kontrole (67.41 t/ha) göre yumru veriminde %15.5 oranında, şeker oranında ise % 5.2'luk bir artışa neden olmuştur. Diğer taraftan %0.15 Etidot-67 (100 litre suda 300 gram Etidot-67 içeren çözelti) içeren çözelti mayıs ayında çapa sonrası, Temmuz ve Ağustos aylarının ilk haftasında olmak üzere toplam 3 defa bitki yaprakları tamamen ıslatılıncaya kadar yapraktan püskürtülerek uygulanmasıyla kontrole yumru veriminde (80.09 t/ha) %18.8 oranında ve şeker oranında ise % 5.07'lik bir artışa neden olmuştur.

Nitekim Gezgin ve ark.(1999) tarafından Konya Ovası Altınekin yöresinde farklı bor dozu (kontrol, 0,3 kg B/da, 0,6 kg B/da) boraks formunda ve beş farklı şekilde "toprak, yaprak, tohum, toprak + yaprak, tohum + yaprak" bor uygulamalarının şekerpancarının verim ve kalitesi üzerine etkilerini belirlemek için yaptıkları çalışma sonucunda bulgularımızı destekler şekilde bor uygulamasının şeker pancarı bitkisinin yumru verimini artırdığını belirlemişlerdir. Konya, Afyonkarahisar, Eskişehir ve Karaman illerinde topraktan (0, 0.1, 0.3 ve 0.5 kg B /da) ve yapraktan bor uygulamalarının (0, 300 mg B /kg) şekerpancarının verimi üzerine etkilerini belirlemek için yapılan başka bir çalışma sonucunda bor uygulamalarının şeker pancarı bitkisinin yumru verimini artırdığını belirlemişlerdir (Harmankaya ve ark., 2016).

Ayrıca şeker pancarı yapraklarının bor içerikleri topraktan ve yapraktan bor uygulamaları ile kontrole göre (50.15 mg B kg^{-1}) sırasıyla %11.7 ve %30.3 oranlarında artışa neden olmuştur. Şekerpancarı yaprağının bor konsantrasyonu Jones ve ark (1991)'nın belirttikleri sınır değerlerine (31-200 mg B kg^{-1}) yeterli düzeyde bor içermekle birlikte yapraktan ve topraktan bor uygulaması ile yaprak bor içeriğinde artışlar belirlenmiştir.

Nitekim Gezgin ve ark. (2007) tarafından Konya Ovası Çumra, Altınekin ve Seydişehir yörelerinde farklı bor dozlarının (0, 0.15, 0.30, 0.45 ve 0.60 kg B da-1) toprak, yaprak ve 'toprak + yaprak' olmak üzere üç farklı şekilde uygulanmasının şeker pancarı yapraklarının bor kapsamı üzerine etkisini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışma sonucunda bulgularımızı destekler şekilde bor uygulamasının şeker pancarı bitkisinin yapraklarının bor kapsamının artırdığını belirlemişlerdir.

Tablo 1. Farklı Şekillerde Uygulanan Bor'un Şekerpancarının Yumru Verimi, Şeker Oranı ve Yaprakların Bor İçerikleri Üzerine Etkileri

Uygulama Şekli	Yumru verimi	Şeker Oranı	Arıtılmış Şeker Oranı	Arıtılmış Şeker Verimi	Yaprak Bor İçeriği
	t/ha	%	%	t/ha	mg kg^{-1}
Kontrol	67.41 b	15.78	13.89 b	9.36 b	50.15 b
Toprak	77.87 a	16.60	15.25 a	11.88 a	56.06 ab
Yaprak	80.09 a	16.58	15.21 a	12.18 a	65.37 a

SONUÇLAR

Sonuçta şekerpancarı bitkisinin bünyesine aldığı bor miktarı ve verim oluşturma kapasitesi bor uygulama şekillerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Şeker pancarı bitkisinin yumru verimi bakımından toprak ve yaprak uygulamalarında istatistiki olarak farklılığın olmaması ancak en fazla yumru veriminin ve yaprak bor içeriğinin yapraktan bor uygulaması ile elde edilmesi nedeniyle en hızlı yöntemin yaprak uygulamasının olduğu söylenebilir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Gezgin. S., Dursun. N., Hamurcu. M., Ayaslı. Y. Konya ovasında şekerpancarı bitkisinin beslenme sorunlarının toprak ve bitki analizleri ile belirlenmesi. Koya Pancar Ekicileri Kooperatifi Eğitim ve Sağlık Vakfı Yayınları.1999.

Gezgin, S., Dursun, N., Hamurcu, M., Harmankaya, M., Önder, M., Sade, B., Topal, A., Soylu, S., Akgün, N., Yorgancılar, M., Ceyhan, E., Çiftçi, N., Acar, B., Gültekin, İ., Işık, Y., Şeker, C. and Babaoğlu, M. Determination of B Contents of Soils in Central Anatolian Cultivated Lands and its Relations between Soil and Water Characteristics. Boron in Plant and Animal Nutrition. Edited by Goldbach et al., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. 2002.

Gezgin, S., Hamurcu, M., ve Gökmen, F. Değişik Bor Dozları ve Uygulama Şekillerinin Farklı Lokasyonlarda Yetiştirilen Şekerpancarının Yaprak Bor İçeriği, Veim ve Kalite Üzerine Etkisi. Selçuk Ün. Ziraat Fak. Dergisi, 25-35. 2007.

Harmankaya, M., Işık, Y., Gökmen Yılmaz, F., Dursun, N., Göksu, N., Demirci, N., Yalçın, G., Taşpınar, K., Ateş, Ö., Alveroğlu, V., ve Gezgin, S. Farklı Lokasyonlarda Bor Uygulamalarının Şeker Pancarının Verimine Etkisi. Uluslararası Tarım da Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, syf 25-27. 2016.

Silva, R.S., Furtado, M. B., Machado, n. A. F., Andrade, H. A. F., Oliveira, A. R. F., Farias, M. F., Parraserrano, L. J., Furtado, J, L. B., Silva-Matos, R. R. S. And leite, M. R. L. 2018. Effect of Boron (B) and lime on production of watermelon in dystrophic yellow latosol soil. Australian Journal of Crop Science. 12(12):1975-1982

Marker Assisted Selection based Development of Boron and Salt Stress Tolerant Bread Wheat Material

Erdogan E. Hakki[1]*, Anamika Pandey[1], Mohd Kamran Khan[1], Mehmet Hamurcu[1], Sait Gezgin[1], Ali Topal[1], Ahmet Tamkoc[1], Makbule Rumeysa Omay[1], Hatice Suslu[1], Merve Inanc[1], Pamela Aracena Santos[1], Kamer Gulcan[1], Necdet Akgun[1], Zuhal Zeynep Avsaroglu[1], Noyan Eken[1], Humeyra Omay[1], Nermin Bilgicli[2], Seyit Ali Kayis[3], Mahinur S. Akkaya[4], Selman Turker[2]

[1]University of Selcuk, Faculty of Agriculture, Konya-42250, TURKEY; [2]Necmettin Erbakan University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Food Engineering, Konya, TURKEY; [3]Karabuk University, Faculty of Medicine, Department of Biostatistics, Karabuk, TURKEY; [4]Middle East Technical University, Department of Chemistry, Ankara, TURKEY;
*email- eehakki@selcuk.edu.tr

ABSTRACT

The arid and semi-arid agricultural regions of world often suffer from both boron and salinity stress conditions. It is required to develop crops that can survive under these combined stress environment. Wheat is one of the largely consumed cereal crops in this world. In this study, salt tolerance genes were transferred from two Australian wheat lines in to Turkish bread wheat genotype, Bolal 2973 employing the classical breeding and marker assisted selection methods.

INTRODUCTION

As estimated, 2.4 % increase is required in wheat yield rates to meet the projected food demands in 2050. However, wheat yields are increasing by only 1% rate per year (Ray et al. 2013). Other than different factors, increasing environmental stress conditions serve a major role in this decrease in yields. B toxicity is one of these abiotic stress factors affecting large arid and semi-arid agricultural lands of Turkey, South Australia, Malaysia, India and Chile (Nable et al., 1997; Sutton et al., 2007). Although B is proposed as one of the significant microelements for plant growth, its toxicity disturbs growth metabolism, cell division in roots-shoots and photosynthetic mechanism in plants.

Boron toxicity in soil often coexists with high saline level becoming more disastrous to plants (Grieve and Poss, 2000). Salinity stress generates reactive oxygen species in plants damaging the plasma membrane and consequently affecting the migration rate of B in the intracellular and intercellular regions (Cachorro, Ortiz & Cerda 1993; Shalata & Tal 1998). Several studies reported major losses in grain yield and shoot biomass of wheat genotypes under combined B and salt stress toxicity (Alpaslan and Gunes, 2001; Bingham and Strong 1987; Holloway and Alston 1992; Wimmer et al., 2003).

In such scenario, it is crucial to develop genotypes with tolerance towards B toxicity. In a study published in journal Nature in 2014, Pallotta et al. suggested that Turkish bread wheat genotype, Bolal 2973 consists of Boron tolerance gene, Bot(Tp4A)-B5c that provides



Figure.1: Salt and Boron treated parents and developed crossed bread wheat genotypes under greenhouse growth conditions

tolerance to its towards high B supply. In the TUBITAK funded 1003 project, we aimed to transfer Nax1 and Nax2 salt tolerant genes from two Australian hexaploid wheat lines to Bolal 2973 genotype using classical breeding and marker assisted selected method. During each crossing stage, minimum 150 plants for both Nax1 and Nax2 genes containing groups were secreened for tolerance alleles. Seeds obtained from 3rd backcross were screened for salt and boron tolerance under greenhouse growth conditions. Both Nax1 and Nax2 containing Bolal genotypes were supplied with normal, 0.5 mM and 1mM boron along with 0 and 100 mM NaCl supply (Figure 1). Additionally, developed material had undergone quality analysis to understand the effect of transferred genes on quality of the developed wheat lines.

METHODS

In the project, initially, two Australian wheat lines were crossed with Bolal 2973 under field conditions to develop two F1 populations. After screening of F1 populations using molecular screening, positive individuals were used for further backcrosses.

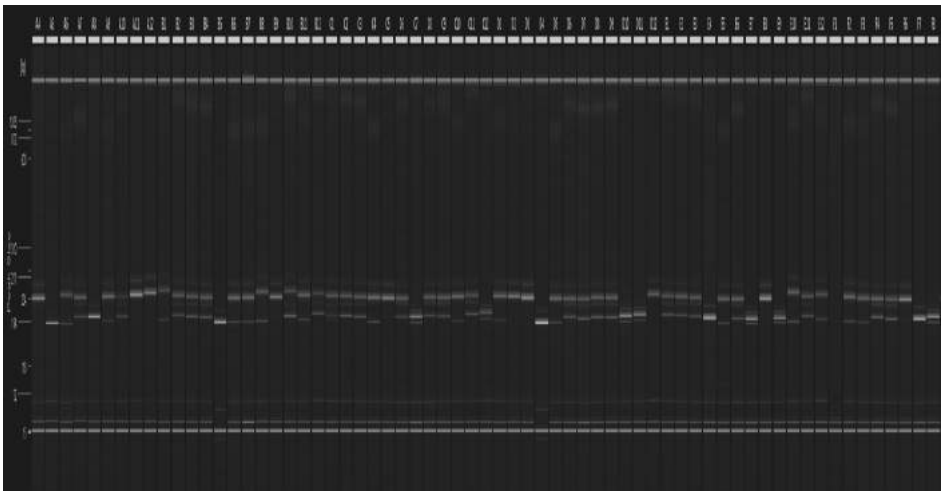


Figure 2: Capillary gel electrophoresis picture of Bolal 2973, Australian Nax1 wheat line and developed backcross hybrids.

In this way, four backcrosses were conducted alternatively in greenhouse and field growth conditions to get the desired backcross populations. In all the growth terms, molecular screening was conducted to identify the positive backcrossed individuals and only the selected ones were used for further crossing (Figure 2).

RESULTS AND DISCUSSION

During each crossing and backcrossing stage, around 150 plants were evaluated for the presence of Nax alleles in both the developed crossing combinations. In capillary electrophoresis results, Bolal showed 26 bp and 15 bp difference in Nax1 and Nax2 alleles with Australian wheat lines. Physiological screening of developed hybrid material showed enhanced tolerance towards salt and boron stress demonstrating the efficacy of conveyed genes. In quality analysis, 1000 seeds weight of developed hybrid material was higher than parent genotypes. However, gluten index of hybrid seeds was similar to the seeds of the parent material.

Genotypes	1000 seeds weight (g)	2.8 mm (%)	2.5 mm (%)	2.2 mm (%)
BOLAL	41,87gh	56,77ı	33,57b	3,87b
AUS-5907	43,87defg	58,17hı	36,29a	3,36bc
AUS-5924	44,13def	70,75de	26,09d	1,41gh
GM3-BOLAL*5907	45,77cd	68,37ef	25,95d	3,01cd
GM3-BOLAL*5924	46,67c	85,13a	12,63h	0,91hı

Figure 3: 1000 seeds weight Australian Nax1, Nax2 wheat line and developed backcross hybrids.

CONCLUSIONS

The developed hybrid material from the project can be utilized in wheat breeding programs to incorporate B and salt tolerant genes in to different germplams. Additionally, it can be grown in B and salt stressed growth conditions after the field and quality screening process.

ACKNOWLEDGEMENTS

Researchers acknowledge TUBITAK (Project No 214O072) for providing funding for this research.

REFERENCES

Alpaslan M, Gunes A (2001) Interactive effects of boron and salinity stress on the growth, membrane permeability and mineral composition of tomato and cucumber plants. Plant and Soil 236 (1):123-128

Bingham F, Strong J, Rhoades J, Keren R. Effects of salinity and varying boron concentrations on boron uptake and growth of wheat. Plant and Soil 1987; 97 (3):345-351

Cachorro P, Ortiz A and Cerdá A 1993 Effects of saline stress and calcium on lipid composition in bean roots. Phytochemistry 32, 1131–1136.

Grieve CM, Poss JA (2000) Wheat response to interactive effects of boron and salinity. Journal of Plant Nutrition 23 (9):1217-1226

Holloway R, Alston A. The effects of salt and boron on growth of wheat. Australian Journal of Agricultural Research 1992; 43 (5):987-1001

Nable R.O., Bañuelos G.S. & Paull J.G. (1997) Boron toxicity. Plant and Soil 193, 181–198.

Ray DK, Mueller ND, West PC, Foley JA (2013) Yield Trends Are Insufficient to Double Global Crop Production by 2050. PloS one 8 (6):e66428. doi:10.1371/journal.pone.0066428

Shalata A, Mittova V, Volokita M, Guy M, Tal M (2001). Response of the cultivated tomato and its wild salt-tolerant relative Lycopersicon pennellii to salt-dependent oxidative stress: The root antioxidative system, Physiol. Plant. 112: 487–494.

Sutton T, Baumann U, Hayes J, Collins NC, Shi BJ, Schnurbusch T, Hay A, Mayo G, Pallotta M, Tester M, Langridge P (2007) Boron-toxicity tolerance in barley arising from efflux transporter amplification. Science 318 (5855):1446-1449. doi:10.1126/science.1146853

Wimmer M, Mühling K, Läuchli A, Brown P, Goldbach H (2003) The interaction between salinity and boron toxicity affects the subcellular distribution of ions and proteins in wheat leaves. Plant, Cell & Environment 26 (8):1267-1274

Anamika Pandey[1]*, Mohd. Kamran Khan[1], Erdogan E. Hakki[1], Mehmet Hamurcu[1], Muhammad Sameeullah[2], Ozge Celik[3], Sait Gezgin[1], Emel Atmaca[1], Tamer Gumus[2], Merve Inanc[1], Zeynep Z. Avsaraoglu[1], Ozgur Cakir[4], Cagatay Tarhan[4]

[1]Department of Soil Science and Plant Nutrition, Selcuk University, Konya 42079, Turkey; [2]Faculty of Science and Arts, Department of Biology, Bolu Abant Izzet Baysal University, Bolu, Turkey; [3]Department of Molecular Biology and Genetics, Istanbul Kultur University, Istanbul, Turkey; [4]Faculty of Science, Department of Molecular Biology and Genetics, Istanbul University, Istanbul, Turkey; *email- anamika@selcuk.edu.tr

ABSTRACT

Understanding the process of elements uptake, translocation and distribution in hyper-accumulator plants may reveal the mechanism behind the hyper-tolerance that can be utilized for the improvement of the tolerance level of crops against different elements. Puccinellia is a largely known as a boron and salt hyper-accumulator plant species. In a series of molecular experiments, we have employed different screening methods to determine the mechanisms lying behind the boron and salt stress tolerance in *Puccinellia distans* species.

INTRODUCTION

A large portion of arid and semi-arid regions of the world is affected by Boron toxicity where it is often accompanied with salt toxicity. Although different soil rectifying methods are implemented to upgrade these toxic soils, it is still laden with irrigation water, industrial chemicals and surface mining supplied Boron (Gezgin et al., 2002). B toxicity has a major diminishing effect on crop productivity (Cartwright. et al. 1984; Kalayci et al. 1998; Nable et al. 1997; Takkar 1982). Hence, it is required to develop crops with tolerance towards these stress conditions. Besides several other methods, exploring the mechanism behind hyper-accumulation and implementing it on different plants to develop stress tolerance can be an adaptive strategy. Hyper-accumulation is the process of absorbing and mounting up the toxic levels of soil elements without being harmful to the plants. It can be studied in terms of shift of transporters for the regulation of the toxic levels, in terms of activation of anti-oxidant system and in terms of binding activity of these elements at membranes (Krzciuk and Gałuszka, 2015). *Puccinellia distans* is a co-accumulator plant species that has been recognized for the co-accumulation of both excess B and salt from the soil since last two decades (Boyd, 2010; Padmanabhan 2012; Stiles et al. 2010). Thus, in one of our experiments, effect of B deficiency and toxicity has been estimated on *Puccinellia* species, while in another experiment, effect of salt supply on B hyper-accumulation has been observed. In earlier experiment, genome-wide expression profiles of *Puccinellia* genotype treated with different concentrations of Boron using de novo transcriptome sequencing has been obtained, while in later, differential gene expression profiles of *Puccinellia* species has been developed under combined boron and salt supply conditions. Primers for the combined stress study were designed on the basis of EST sequences identified by Padmanabhan (2012). In another experiment, role of the arbuscular mycorrhizal fungi in hyper-accumulation mechanism of *Puccinellia* has also been studied. This part of the experiment will offer an idea on the role of the symbiotic association between *Puccinellia distans* and arbuscular mycorrhizal fungi in providing tolerance towards adverse growth environment.

METHODS

In first screening experiment, four replicates of *Puccinellia* genotype were treated with three different Boron dosages, Control, 0 ppm and 500 ppm. The extracted RNA samples were sequenced and

bioinformatics based analysis have been done. Additionally, biochemical, anatomical and physiological analysis has been done to equate it with transcriptome results. In the second experiment, expression of B and Na efflux transporters was determined under combined B and salt deficiency and toxicity stress conditions.

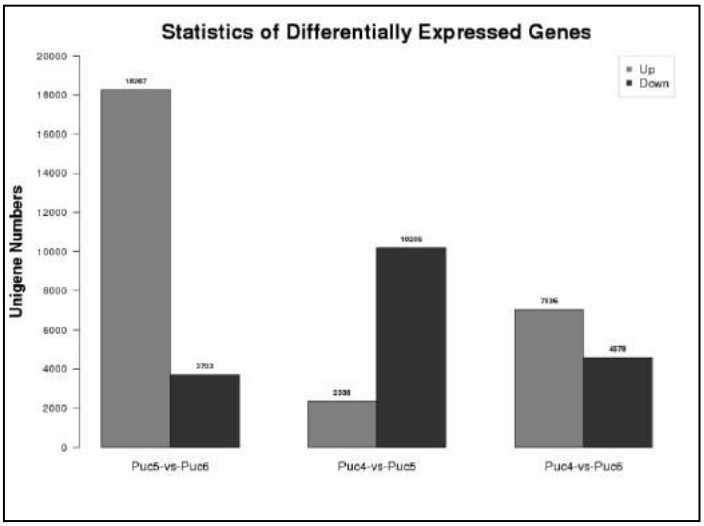


Fig.1: Statistics of differentially expressed unigenes under B deficient and B toxic growth environment

RESULTS AND DISCUSSION

Transcriptome sequencing results of initial screening provided maximum number of contigs and unigenes under high boron treatment. On annotation with non-redundant database, 16.7% mapped sequences showed strong homology to available plant sequences with maximum homology with *Brachypodium distachyon*. Illumina sequencing results showed maximum number of upregulated genes under Boron toxic treatment. On evaluation of the functions of assembled unigenes using COG analysis, most of the genes were involved in Replication, transcription, translation, ribosomal structure and biogenesis, recombination and repair mechanisms (Figure 1). On gene-ontology annotation, higher percentage of unigenes was obtained for cellular process, metabolic process, binding and catalytic activity. Among cellular components, cell, cell part and organelle showed maximum number of unigenes. Additionally, number of SNP site numbers was higher under B toxicity as compared to B deficiency (Figure 2).

In second series of the experiments, most of the Na and B efflux transporters showed higher upregulation under no B and no salt treatment. Some of the studied B and Na transporter genes showed greater regulation of Na and B toxic conditions, respectively. In third series of experiment, while analyzing the arbuscular mycorrhizal fungi spores determined species were closest to *Funneliformis* species according to NCBI-Blast results. The identified AMF spores can be utilized as microfertilizers in stressed growth environments.

CONCLUSIONS

Results obtained from these experiments revealed differential regulation of genes and other factors that are responsible for providing B and salt hyper-accumulation capacity to *Puccinellia distans* species. However, further research is required to utilize this information for the development of B and salt tolerant agricultural crops.

ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge TUBITAK (Project No 116Z343 & 116O866) for providing funding support for the conducted research work.

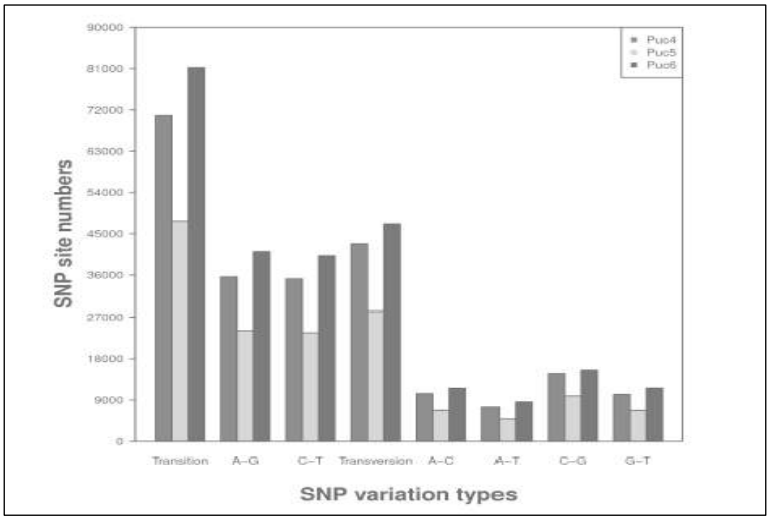


Fig.2: Number of SNP site numbers obtained under B deficient and B toxic growth environment

REFERENCES

Boyd R. (2010). Elemental defenses of plants by metals. Nat Edu Knowledge, 1, 6–9.

Cartwright, B., Zarcinas, B.,Mayfield, A., 1984. "Toxic concentrations of boron in a red-brown earth at Gladstone, South Australia", Soil Research, 22, 261-272.

Gezgin, S., Dursun, N., Hamurcu, M., Harmankaya, M., Önder, M., Sade, B., Determination of boron contents of soils in Central Anatolian cultivatedlands. In: Boron in Plantand Animal Nutrition; Goldbach H.E., Brown P.H., Rerkasem,B., Eds.; Kluwer Academic (Plenum Publishers), New York,. pp: 391-400, 2002.

Kalayci, M., Alkan, A., Cakmak, I., Bayramoğlu, O., Yilmaz, A., Aydin, M., Ozbek, V., Ekiz, H.,Ozberisoy, F., 1998. "Studies on differential response of wheat cultivars to boron toxicity", Euphytica, 100, 123-129.

Krzciuk K, Galuszka A (2015) Prospecting for hyperaccumulators of trace elements: a review. Critical reviews in biotechnology 35 (4):522-532. doi:10.3109/07388551.2014.922525

Padmanabhan, P., Babaoğlu, M.,Terry, N., 2012. "A comparative transcriptomic analysis of the extremely boron tolerant plant Puccinellia distans with the moderately boron tolerant Gypsophila arrostil", Plant cell reports, 31, 1407-1413.

Nable, R. O., Bañuelos, G. S.,Paull, J. G., 1997. "Boron toxicity", Plant and soil, 193, 181-198.

Stiles, A. R., Bautista, D., Atalay, E., Babaoğlu, M.,Terry, N., 2010. "Mechanisms of boron tolerance and accumulation in plants: a physiological comparison of the extremely boron-tolerant plant species, Puccinellia distans, with the moderately boron-tolerant Gypsophila arrostil", Environmental science & technology, 44, 7089-7095.

Takkar, P., 1982. "Micronutrients-forms, contents, distribution in profile, indices of availability and soil test methods", 12th Int. Soil Sci. Cong., Part, 1,

Investigation of Boron Tolerance Mechanisms in Boron Hyperacumulator *Puccinellia distans*

Hatice Şelale[1], Saniye Elvan Öztürk[2], Mehment Göktay[3], Canan Has[4], Jens Allmer[5], Sami Doğanlar[1], Anne Frary[1]

[1] İzmir Institute of Technology, Department of Molecular Biology and Genetics, Izmir, Turkey, ({haticeselale,samidoganlar,annefrary}@iyte.edu.tr)

[2] Aksaray Üniversitesi, Department of Biotechnology and Molecular Biology, Aksaray, Turkey (selvanozturk@aksaray.edu.tr)

[3] Max Planck Institute for Plant Breeding Research, MPIPZ Department of Plant Developmental Biology, Cologne, Germany, (goktay@mpipz.mpg.de)

[4] Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften, ISAS, Bio-analytics, Dortmund, Germany (canan.has@isas.de)

[5] Hochschule Ruhr West Medical Informatics and Bioinformatics, Ruhr, Germany (jens@allmer.de)

ABSTRACT

Boron is an essential element required for plant growth and development; yet it is toxic at high concentrations. Boron is required in cellular processes in plants as a cell wall structural component, for cell division, phytochrome activities and gravity sensation. Moreover it is also required in metabolic processes involving nucleic acids, carbohydrates, proteins and indole acetic acid. Boron deficiency causes many symptoms related to reduction and cessation of growth in young and growing leaves and roots and loss of fertility. As a result boron deficiency causes reductions of yield and quality in crop plants. High concentrations of boron (generally more than 5 mg kg^{-1}) cause toxicity in most crop plants. Boron toxicity is accompanied by symptoms including reduced growth especially in leaves and chlorosis starting from the leaf tips and mature leaf margins. These symptoms are proposed to be related to accumulation of excess boron in plant tissues which is introduced into the plant through the transpiration system. In arid and semiarid environments, boron toxicity is observed and limits agricultural crop plant production. South Australia, Chile, California, Mediterranean countries and Turkey are affected by boron toxicity. As Turkey comprises 72% of all soil boron reserves worldwide, boron toxicity is a serious problem for Turkey. *Puccinellia distans* (weeping alkali grass) is a highly tolerant plant which can grow in medium with a boron concentration as high as 500 mg $L^{-1}$and was demonstrated to accumulate boron in its leaf tissue up to 6000 mg kg^{-1}. Boron tolerant plants can be used both as model organisms for understanding the molecular mechanisms of boron tolerance and molecular mechanisms for boron tolerance can be transferred to crop plants via genetic engineering approaches. Moreover, boron hyperaccumulators can be used in bioremediation of boron contaminated soils. In our study we investigated the tolerance mechanisms of the hyperaccumulator plant *P.distans* via transcriptomic and proteomics approach. In this study *P.distans* plants were grown hydroponically at normal (0.5 mg L^{-1}) and high (500 mg L^{-1}) boron levels. Shoot tissue expressed sequence tags (ESTs) were analysed by RNA sequencing and differentially abundant genes under boron stress conditions were identified. A total of 3312 differentially abundant transcripts were detected and 67.7% of these transcripts were identified to be up-regulated and 32.3% were down-regulated. In all, 1652 transcripts were identified to have homologs in *A. Thaliana* and/or *O. sativ*a and mapped to 1107 proteins. Overall, 32 stress related transcript which were identified to be differentially abundant under boron stress conditions were selected for RT-qPCR validation and consistent expression patterns were observed both in RNA sequencing and RT-qPCR experiments. Differentially abundant *P. distans* proteins under high boron concentrations indicated that boron stress tolerance and hyperaccumulation mechanism are related to alterations in malate and glyoxylate pathways; cell wall structure associated proteins; transporter proteins which could potentially related

to transport and sequestration of boron in different cellular compartments and hormone metabolism related proteins.

INTRODUCTION

Turkey has the largest reserves of boron in the world. The boron content of the soil is relatively high in Balıkesir, Bursa, Kütahya and Eskişehir (Ashraf et al. 2010). Boron compounds are important because they are widely used in many areas including metallurgy, nanotechnologies, automotive and energy sectors, the electronics and communications sectors, space and aircraft vehicles. Boron is not only important for industry but also important for organisms, especially plants. Boron is required for plant cell division, cell wall development and plasticity, carbohydrate and phenol metabolism, respiration and nitrogen fixation (Princi et al. 2016). Boron is an important component of the cell wall and it is known that plant growth is affected by cell wall structure and development. Indeed, 90% of boron in the cell is located in the cell wall (Princi al. 2016). Under boron deficiency, cell wall expansion and thickening in the longitudinal and transverse directions are inhibited. Moreover, this causes reductions in cell wall plasticity and so makes tissues more rigid and fragile. Plants are dwarf because the apical meristem cannot extend in root and shoot tissues (Hu and Brown 1994). Interestingly, cell wall rigidification is also seen under toxic levels of boron (Hu and Brown 1994). Thus, if an excess amount of boron accumulates in water and soil, it starts to exert toxic effects on plants and impede plant growth and development. It causes reductions in crop yield and restrictions in agricultural activities by limiting the variety of plants that can be grown (Rámila et al. 2015). Some plants have developed certain techniques to tolerate high concentrations of boron but the exact mechanisms remain to be elucidated.

Puccinellia distans, weeping alkali grass, is a non-model organism and is known to hyperaccumulate very high boron concentrations. Indeed this species was shown to accumulate up to 6000 mg kg^{-1}dry weight boron when grown in hydroponic solution containing 500 mg L^{-1} boron, a level which did not produce any visible toxic effects (Bar 2015). The complete genome sequence of *P. distans* is not available and physiological studies are limited. However, transcriptome and proteome studies can provide insight into how this species can both tolerate and hyperaccumulate boron. It is important to use non-model organisms in such work because they allow a better understanding of plant growth and development for traits, such as boron tolerance, which are not present in model species. Moreover, a study of *P. distans*' suitability for phytorestoration of a boron mining site indicated that seeds are able to germinate and plants grow in contaminated areas (Stiles et al. 2011). These are important criteria for use of this species in returning plant cover to mined areas and in soil remediation. Thus, it is possible that *P. distans* could be developed further as a phytoremediator. However, before this can be done, the plant's tolerance and hyperaccumulation mechanisms must be elucidated. In this work, gene and microRNA expression changes were examined in *P. distans* plants grown under high levels of boron.

METHODS

Plant material and boron treatment

Seeds of *P. distans* collected from a boron mining site in Kirka-Eskisehir, Turkeywere germinated in potting soil grown for 2 weeks in a growth chamber maintained at 25 ± 2°C, 60 % relative humidity and 16 h photoperiod. Four-week old plants were transferred to half strength Hoagland solution. After a week of growth under hydroponic conditions, plants were separated into two treatment groups with three replicates each: 0.5 mg L^{-1} boron in the form of boric acid) was applied to the control group and 500 mg L^{-1} was applied to the stress group Stiles et al. 2010). The solution was changed once every three days for three weeks. After 3 weeks of treatment, plants were removed from the Hoagland solution and rinsed with RNase-free water to remove any contamination.

RNA sequencing and transcriptome analysis

Total RNA was isolated from the shoot samples using an RNeasy Plant Mini Kit. Total RNA samples were processed using a TruSeqTM RNA Sample Preparation Kit for cDNA library construction and subsequent EST identification. ESTs were sequenced for control and stress libraries using an Illumina High-Seq 2000 platform to generate 125 bp paired end reads. RNA sequencing was performed by GATCBiotech (Constance, Germany). Sequences were processed with Cutadapt2 (Martin 2011) and a reference transcriptome assembled with Trinity assembly tool (Haas et al. 2010). Differential gene expression was determined using the Cufflinks pipeline (Trapnell et al. 2012). Differentially expressed gene sequences were extracted based on q-value (q-value threshold < 0.05, where q-value is the false discovery rate adjusted p-value of the test statistic). Differentially expressed candidates were then annotated using Blast2GO (Conesa et al. 2005) against a custom protein database which included *Oryza sativa* and *Arabidopsis thaliana* proteins in UniProt Knowledgebase. Gene ontology analysis was carried out with QuickGO (Binns et al. 2009). Protein functional classification based on gene ontology was performed by PANTHER Protein Classification System (Mi et al., 2016). Annotated transcripts were searched against the KEGG (Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes) database (Aoki and Kanehisa 2005) reveal the pathways in which up and down-regulated transcripts have roles.

microRNA identification

Since miRBase (Release 21) does not have any *P. distans* miRNAs, miRNA sequences of available monocotyledons were used as positive data. The dataset containing 572,486 exon sequences from the *P. distans* transcriptome were fragmented to 500 nt long sequences with 250 nt overlaps. These fragments (1,402,834) were transcribed into RNA sequences by changing T to U (- strand) and creating the complementary strand (+). All sequences were folded into their secondary structures using RNAfold (Hofacker et al. 1994, Hofacker et al. 2003) and hairpin structures were extracted. Then, these hairpins were filtered based on their length value which was set to minimum 30 nt. In the next step, the DT and NB models were applied to hairpins. Based on the prediction scores of NB and DT values, an average of 0.95 was selected as a cut-off value resulting in 87,026 (- strand) and 85,808 (+ strand) candidate miRNA hairpins. Mature miRNAs were predicted based on these data. To determine whether predicted mature sequences were similar to known plant miRNA mature sequences and to search for the targets of these known miRNAs, target information of known plant miRNAs was obtained from the Plant Non-coding RNA Database (PNRD, (http://structuralbiology.cau.edu.cn/PNRD/download.php). psRNATarget online software (http://plantgrn.noble.org/psRNATarget/) was also used to detect the miRNAs from the *P. distans* transcriptome.

Quantitative real-time PCR

The expression of 30 genes and 10 miRNAs that responded to boron stress in *P. distans* shoots was confirmed by qRT-PCR analysis using three technical replicates from one of the three biological replicates used for RNA-seq analysis. Extracted total RNA was used for cDNA synthesis and the resulting cDNAs were amplified in the LightCycler® 480 system (Roche) using transcript and miRNA-specific primers. The transcripts were selected randomly from the top 50 up and down-regulated transcripts. In addition, primers were used for one known ABC transporter and one known boron transporter (Padmanabhan et al. 2012).

RESULTS AND DISCUSSION

***P.distans* transcriptome analysis**

To investigate the transcriptomic response of *P. distans* to boron stress, four cDNA libraries were generated from two replicate mRNA samples from boron-treated and control shoot samples. Libraries were sequenced using Illumina deep-sequencing HiSeq™ 2000. Raw reads were cleaned resulting in 88,663,592 and 82,494,636 reads for control and stress samples, respectively. Assembly and mapping

to the reference genome was performed for 97.8% and 97.3% of the control and stress cleaned reads, respectively. A total of 284,371,845 bases were assembled from 179,792,482 reads (control + stress). Median and average contig lengths were 317 and ~497 nt, respectively. The N50 value indicated that at least half the assembled bases were found in contigs that were at least 609 nt long.
Differentially expressed transcripts were detected and most differential transcripts were found to be present or absent under control or stress conditions. Of 3312 differentially expressed transcripts, 2242 (67.7%) were up-regulated while 1070 (32.3%) were down-regulated. Of these, 1660 transcripts had no homologs in *A. thaliana or O. sativa* and could not be annotated. The remaining 1652 transcripts mapped to 1107 proteins. According to the ontology analysis, 906 proteins (81.8%) were annotated to cellular components. 885 (80.0%) and 848 (76.6%) were annotated with their molecular functions and biological processes, respectively.

Biological process annotations fell into seven main categories: response to stimulus, cellular process, metabolic process, localization, reproductive process, developmental process and signaling. Proteins related to plant responses to hormones and stress conditions such as salt, various ions, cold, heat, oxidative stress, and water deprivation were identified. Our findings indicated that not only translation and transcription but also protein folding and turnover, cell wall organization and biogenesis, and ion dependent redox homeostasis were regulated under excess boron. Both anabolic processes such as the malate-fumarate pathway and catabolic processes such as protein and lignin pathways were altered under stress conditions. Proteins that play roles in signal transduction, in particular plant hormone-mediated and sugar-mediated signaling pathways were also differentially regulated.
Molecular function annotation of transcripts resulted in three main categories: transporter activity, catalytic activity and binding. The most abundant molecular function categories were binding activity (39%) and catalytic activity (67%). Binding activity included copper, zinc, calcium, manganese, cobalt and ferritin binding indicating that excess boron alters signal transduction and vesicle trafficking in the cell. Catalytic activities of enzymes such as serine/threonine kinase, GTPase, ATPase, H^+ transporting ATP synthase, and oxidoreductase were regulated under boron stress. Differentially expressed transporters included proton, glucose, malate, inorganic phosphate, L-ascorbic acid, L-glutamate, auxin, and ion transporters. Transporters for minerals including calcium, sulfate, and manganese were also identified in this category. Moreover, three previously identified boron transporters were found: *A. thaliana* BOR6 putative boron transporter protein, *A. thaliana* TIP1-3 protein and *O. sativa* NIP protein.

Real-time PCR of annotated transcripts

A total of 32 transcripts were selected for verification of their expression levels using qRT-PCR (Figure 1). The most significant five up-regulated transcripts were annotated to: an aquaporin of *O. sativa* (DN210823); a photosystem II protein in *Arabidopsis* (DN192927); a 4-hydroxy-4-methyl-2-oxoglutarate aldolase in *A.thaliana* (DN220021); a ferric reduction oxidase in *A. thaliana* (DN224067); and FRIGIDA, which is required for FLC (Flowering Locus C) activity in *A. thaliana* (DN111068). Significant down-regulation was observed for four transcripts: three of which were annotated to have oxidoreductase activities in *O. sativa* (DN212455, DN205322, DN216505) and one that was annotated to aquaporin TIP1-3 in *A. thaliana* (DN222891).

Potential candidate genes

Transcriptome analysis revealed differential expression of many genes that may be involved in boron tolerance and accumulation. Due to space limitations, only cell wall and transporter genes are discussed here. Boron is another important structural component of the cell wall as it crosslinks rhamnogalacturonan-II molecules, thereby providing stability. Expansin proteins are also found in the wall and are responsible for cell enlargement by loosening the wall (Cosgrove 2005). Expansins directly interact with RD22 proteins to mediate cell enlargement (Wang et al. 2012). RD22 proteins contain a BURP domain, an amino acid sequence which is highly conserved in plant species (Xu et al. 2010). We detected the upregulation of the *A. thaliana* homolog of the RD22 protein. In addition

to its role in cell enlargement, RD22 was reported to be responsible for increased levels of lignin precursor in cell walls under salt stress (Wang et al. 2012). Excess boron has been shown to interact with lignin precursors in *Pinus radiata* organ cultures (Reid 2007). Therefore, the up-regulated RD22 homolog in *P. distans* may provide additional lignin precursors, thereby increasing the boron binding capacity of cell walls under stress. Thus, RD22 may be an important component of the hyperaccumulation mechanism in *P. distans*. Similarly, BURP domain activity was also upregulated in rice under boron toxicity (Abreu Neto et al. 2017).

Transporter proteins have been shown to play important roles in cope with stress in the boron hyperaccumulator plants, poplar and Puccinellia (Padmanabhan et al. 2012; dP Rámila et al. 2016; Yıldırım and Uylas 2016). In our study, the *A. thaliana* BOR6 homolog (UniProtID: BOR6_ARATH), a transporter for boron efflux, was up-regulated in *P. distans*. AtBOR6 is a clade II transporter and contributes to tolerance by excluding boron under high boron conditions (Afzal et al. 2016). Since *P. distans* is a hyperaccumulator, our BOR6 homolog may also be working to exclude boron or it may not be a true homolog and have a different function. For example, it may facilitate boron transport from root to shoot or transport boron from the cytoplasm into the cell wall. Clade I boron transporters have a di-leucine motif which is necessary for polarity and boron-dependent vacuolar sorting of transporter protein (AtBOR1) (Wakuta et al. 2015). On the other hand, clade II motif similarities and their functions in boron transport have not yet been identified. Therefore, it would be interesting to obtain a full length sequence of the *P. distans* BOR6 homolog to compare with the other Clade II transporters to identify any possible conserved motifs and/or significant differences with the Puccinellia BOR6 and to elucidate their potential effects on boron hyperaccumulation/tolerance mechanisms.

Major intrinsic proteins (MIPs), also known as aquaporin proteins, facilitate the transport of water across biological membranes and are permeable to other small, uncharged molecules such as glycerol, solutes and ions (Pommerrenig et al. 2015, Babaoglu et al. 2004). MIPs are categorized into seven subgroups in the plant kingdom including NOD26-like intrinsic proteins (NIPs) and tonoplast intrinsic proteins (TIPs) transporters (Afzal et al. 2016, Di Giorgio et al. 2016). NIPs are generally located in the plasma membrane and endoplasmic reticulum; TIPs are localized in the vacuole membrane (tonoplast) and thylakoid inner membrane (Afzal et al. 2016). NIPs are the most divergent plant MIP subfamily with respect to their substrate specificities and amino acid sequences and are selectively permeable to metalloids (Pommerrenig et al. 2015). Specifically, NIP II and NIP III actively transport boron. In our study, two types of aquaporins were identified, one of them was a homolog of an *O. sativa* NIP (UniProtID: Q949A7_ORYSA) and the other was a homolog of an *A. thaliana* TIP (UniProtID: TIP13_ARATH). Yildirim and Uylas (2016) found that NIP transcripts were downregulated under boron stress in poplar (Yildirim and Uylas 2016), a result that was also seen in arabidopsis for AtTIP5;1 (Pang et al. 2010). However, in our work, the *O. sativa* homolog NIP-type aquaporin was up-regulated in *P. distans* under boron stress. Similar up-regulation was observed in *P. frigida* (Ramila et al. 2016). Overexpression of aquaporins has been associated with tolerance to distinct stress conditions. For example, when *PgTIP1* was overexpressed in *A. thaliana*, plants showed increased tolerance to salt and drought stress but decreased tolerance to cold (Peng et al. 2007). Therefore, the *O. sativa* NIP aquaporin could be responsible for cellular boron uptake in *P. distans*.

Not only boron transporter proteins but also ABC-type transporter proteins were regulated in excess boron in this and previous studies (Padmanabhan et al. 2012; Ramila et al. 2016). ABC transporters have substrate specificities that vary from carbohydrates to ions and some are specialized to transport ions and solutes. For example, mntABCD is selectively permeable for manganese (Baumgart and Frunzke 2015). In our study, five different *A. thaliana* ABC transporters (ABC-B, C, E, F, I) were differentially expressed under boron stress. All of the ABC transporters were up-regulated with the exception of AB17I_ARATH. Ramila et al. (2016) suggested that ABC-type transporters are involved

in detoxification and protection of plants from the harmful effect of boron stress (Ramila et al. 2016). The activation of this transporter group may also be due to the fact that ABC transporters are permeable to a wide variety of substrates and some of them may be able to transport boron. Moreover, they can transport boron-binding molecules such as sorbitol. Thus, ABC transporters may be a significant component of the boron hyperaccumulation mechanism in *P. distans*.

miRNA analysis and confirmation

A total of 74 miRNA predictions from 24,657 sequences were found to be affected by boron treatment and to show similarity to already known miRNAs. All of the 24,657 sequences were also used for searching their possible sources and targets in the *P. distans* transcriptome. A total of 23 different miRNA (11 of them uncharacterized) with 25 different targets (8 of them uncharacterized) were identified from the transcriptome. Both the miRNAs and their targets were differentially regulated. pdi-mir-7139 was found to be upregulated based on its occurrence in boron treated samples (FPKM: 6.30) and, its target transcript was downregulated (FPKM: -1.51). The source transcript of pdi-mir-7139 was uncharacterized, but its target was annotated as a leucine-rich repeat kinase. The source of pdi-mir-10551 was annotated as a probable mitochondrial adenine nucleotide transporter and this miRNA was upregulated (FPKM: 3.28). Its target was identified as cytochrome c oxidase subunit (FPKM: 19.48). The source transcript of pdi-mir-8388 was a potassium channel gene and this miRNA was upregulated (FPKM: 1.24), while its target was annotated as 3-ketoacyl synthase (FPKM: -2.73). pdi-mir-6499 and pdi-mir-20763 were slightly upregulated in stressed samples (FPKMs: 0.48) and were not annotated, whereas their targets which were involved with the photosystem II reaction center were highly downregulated (FPKMs: -68.51). pdi-mir-19561 was sourced from a beta-galactosidase transcript and it was slightly upregulated (FPKM: 0.30). This miRNA was targeted to the transcription initiation factor IIE subunit which was found to be upregulated under boron stress (FPKM: 1.27). Two of the identified miRNAs (pdi-mir-20326 and pdi-mir-11297) were found to be self-regulated, their differential expression levels were the same for the miRNA and target sources (FPKM: -8.81 and -65.59, respectively).

Ten miRNAs were selected to validate the bioinformatics results by qRT-PCR (Figure 2). Three of the selected miRNAs were found to be upregulated (miRf10218, miRf10571 and miRf12040). The remaining miRNAs were downregulated. Upregulated miRf10218 was annotated as a calcium/calmodulin dependent protein kinase which has many metabolic roles, such as signaling. A significant decrease was observed for osa-miRf10571-1. This miRNA was annotated as a phytosulfokine receptor with serine/threonine-protein kinase activity. Further analysis of the differentially regulated miRNAs and their targets is on-going.

CONCLUSION

Tolerance to boron stress and hyperaccumulation is a complex phenomenon involving changes in gene and protein expression. Transcriptome analysis in *P. distans* indicated that stress-related, cell wall, transporter and hormone genes are important components of the plant's response to and accumulation of boron. Evidence was obtained that the boron tolerance and hyperaccumulation mechanisms of *P. distans* involve alterations in the malate pathway, changes in cell wall components that allow sequestration of excess boron without toxic effects, and at least one putative boron transporter and two putative aquaporins. These results provide insights into the underlying boron stress responsive mechanism in *P. distans* shoots. A greater understanding of hyperaccumulation/tolerance mechanism(s) should provide strategies for coping with boron stress toxicity in agriculturally important cereals. Thus, while *P. distans* itself might be used to eliminate excess boron from soil, the tolerance mechanism(s) could be transferred to crop species to confer tolerance and/or to develop a faster-growing, higher biomass phytoremediation system.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by a grant from The Scientific and Technological Research Council of Turkey (project no. 113Z930).

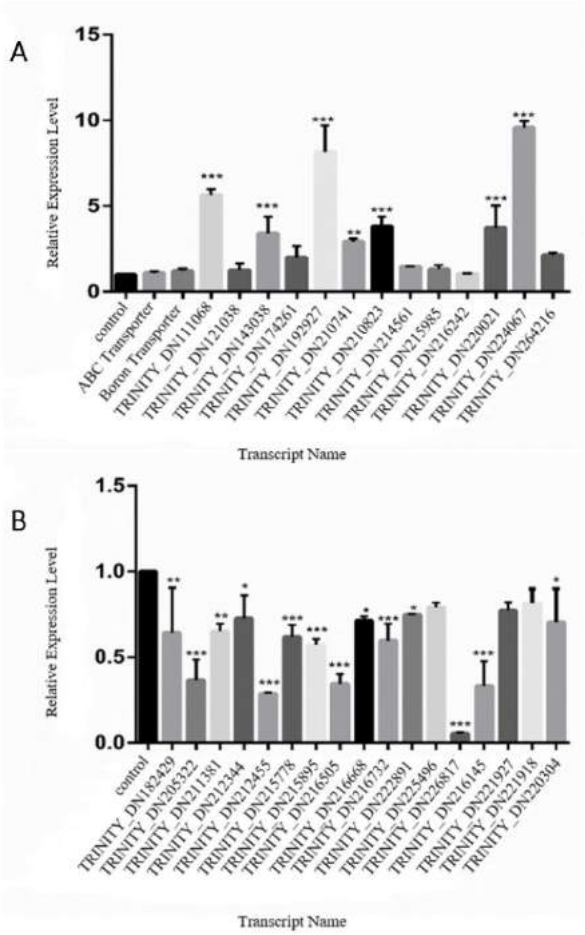


Figure 1. Real-time PCR results for 32 selected transcripts. **(A)** Fifteen of the transcripts were confirmed to be up-regulated; while 17 were confirmed to be down-regulated **(B)** Actin was used as internal control and error bars indicate standard deviation of three technical repeats. *** indicates significant difference at $p \leq 0.001$, ** indicates significant difference at $p \leq 0.01$ and * indicates significant difference at $p \leq 0.05$ with respect to control.

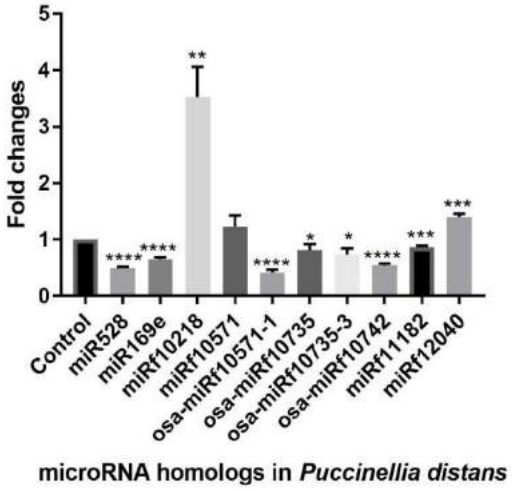


Figure 35. Real-time PCR results of *P. distans* transcriptome for ten selected transcripts. Actin was used as internal control and error bars indicate the standard deviation of three technical repeats. **** indicates significant difference at $p \leq 0.0001$, *** indicates significant difference at $p \leq 0.001$, ** indicates significant difference at $p \leq 0.01$ and * indicates significant difference at $p \leq 0.05$ with respect to control.

REFERENCES

de Abreu Neto, J.B., Hurtado-Perez, M.C., Wimmer, M.A. and Frei, M., 2016. Genetic factors underlying boron toxicity tolerance in rice: genome-wide association study and transcriptomic analysis. *Journal of experimental botany*, *68*(3), pp.687-700.

Afzal, Z., Howton, T., Sun, Y. and Mukhtar, M., 2016. The roles of aquaporins in plant stress responses. *Journal of Developmental Biology*, *4*(1), p.9.

Aoki, K.F. and Kanehisa, M., 2005. Using the KEGG database resource. *Current protocols in bioinformatics*, *11*(1), pp.1-12.

Ashraf, M., Ahmad, M.S.A. and Ozturk, M. eds., 2010. *Plant adaptation and phytoremediation* (p. 481). New York, NY: Springer.

Babaoglu, M., Gezgin, S., Topal, A., Sade, B. and Dural, H., 2004. Gypsophila sphaerocephala Fenzl ex Tchihat.: a boron hyperaccumulator plant species that may phytoremediate soils with toxic B levels. *Turkish Journal of Botany*, *28*(3), pp.273-278.

Bar, C., 2015. *Elucidation of boron hyperaccumulation and tolerance mechanisms in Puccinellia distans (Jacq.) Parl. using proteomics approach* (Master's thesis, Izmir Institute of Technology).

Baumgart, M. and Frunzke, J., 2015. The manganese-responsive regulator MntR represses transcription of a predicted ZIP family metal ion transporter in Corynebacterium glutamicum. *FEMS Microbiol Lett*, *362*(1), pp.1-10.

Binns, D., Dimmer, E., Huntley, R., Barrell, D., O'donovan, C. and Apweiler, R., 2009. QuickGO: a web-based tool for Gene Ontology searching. *Bioinformatics*, *25*(22), pp.3045-3046.

Cosgrove, D.J., 2005. Growth of the plant cell wall. *Nature reviews molecular cell biology*, *6*(11), p.850.

Conesa, A., Götz, S., García-Gómez, J.M., Terol, J., Talón, M. and Robles, M., 2005. Blast2GO: a universal tool for annotation, visualization and analysis in functional genomics research. *Bioinformatics*, *21*(18), pp.3674-3676.

Di Giorgio, J.A.P., Barberini, M.L., Amodeo, G. and Muschietti, J.P., 2016. Pollen aquaporins: What are they there for?. *Plant signaling & behavior*, *11*(9).

Haas, B.J., Papanicolaou, A., Yassour, M., Grabherr, M., Blood, P.D., Bowden, J., Couger, M.B., Eccles, D., Li, B., Lieber, M. and MacManes, M.D., 2013. De novo transcript sequence reconstruction from RNA-seq using the Trinity platform for reference generation and analysis. *Nature protocols*, *8*(8), p.1494.

Hofacker, I.L., Fontana, W., Stadler, P.F., Bonhoeffer, L.S., Tacker, M. and Schuster, P., 1994. Fast folding and comparison of RNA secondary structures. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, *125*(2), pp.167-188.

Hofacker, I.L., 2003. Vienna RNA secondary structure server. *Nucleic acids research*, *31*(13), pp.3429-3431.

Hu, H. and Brown, P.H., 1994. Localization of boron in cell walls of squash and tobacco and its association with pectin (evidence for a structural role of boron in the cell wall). *Plant Physiology*, *105*(2), pp.681-689.

Mi, H., Huang, X., Muruganujan, A., Tang, H., Mills, C., Kang, D. and Thomas, P.D., 2016. PANTHER version 11: expanded annotation data from Gene Ontology and Reactome pathways, and data analysis tool enhancements. *Nucleic acids research*, *45*(D1), pp.D183-D189.

Padmanabhan, P., Babaoğlu, M. and Terry, N., 2012. A comparative transcriptomic analysis of the extremely boron tolerant plant Puccinellia distans with the moderately boron tolerant Gypsophila arrostil. *Plant cell reports*, *31*(8), pp.1407-1413.

Pang, Y., Li, L., Ren, F., Lu, P., Wei, P., Cai, J., Xin, L., Zhang, J., Chen, J. and Wang, X., 2010. Overexpression of the tonoplast aquaporin AtTIP5; 1 conferred tolerance to boron toxicity in Arabidopsis. *Journal of Genetics and Genomics*, *37*(6), pp.389-397.

Peng, Y., Lin, W., Cai, W. and Arora, R., 2007. Overexpression of a Panax ginseng tonoplast aquaporin alters salt tolerance, drought tolerance and cold acclimation ability in transgenic Arabidopsis plants. *Planta*, *226*(3), pp.729-740.

Pommerrenig, B., Diehn, T.A. and Bienert, G.P., 2015. Metalloido-porins: Essentiality of Nodulin 26-like intrinsic proteins in metalloid transport. *Plant Science*, *238*, pp.212-227.

Princi, M.P., Lupini, A., Araniti, F., Longo, C., Mauceri, A., Sunseri, F. and Abenavoli, M.R., 2016. Boron toxicity and tolerance in plants: recent advances and future perspectives. In *Plant metal interaction* (pp. 115-147). Elsevier.

Rámila, C.D., Leiva, E.D., Bonilla, C.A., Pastén, P.A. and Pizarro, G.E., 2015. Boron accumulation in Puccinellia frigida, an extremely tolerant and promising species for boron phytoremediation. *Journal of Geochemical Exploration*, *150*, pp.25-34.

Rámila, C., Contreras, S.A., Di Domenico, C., Molina-Montenegro, M.A., Vega, A., Handford, M., Bonilla, C.A. and Pizarro, G.E., 2016. Boron stress response and accumulation potential of the extremely tolerant species Puccinellia frigida. *Journal of hazardous materials*, *317*, pp.476-484.

Reid, R., 2007. Identification of boron transporter genes likely to be responsible for tolerance to boron toxicity in wheat and barley. *Plant and cell physiology*, *48*(12), pp.1673-1678.

Stiles, A.R., Bautista, D., Atalay, E., Babaoğlu, M. and Terry, N., 2010. Mechanisms of boron tolerance and accumulation in plants: a physiological comparison of the extremely boron-tolerant plant species, Puccinellia distans, with the moderately boron-tolerant Gypsophila arrostil. *Environmental science & technology*, *44*(18), pp.7089-7095.

Stiles, A.R., Liu, C., Kayama, Y., Wong, J., Doner, H., Funston, R. and Terry, N., 2011. Evaluation of the boron tolerant grass, Puccinellia distans, as an initial vegetative cover for the phytorestoration of a boron-contaminated mining site in southern California. *Environmental science & technology*, *45*(20), pp.8922-8927.

Trapnell, C., Roberts, A., Goff, L., Pertea, G., Kim, D., Kelley, D.R., Pimentel, H., Salzberg, S.L., Rinn, J.L. and Pachter, L., 2012. Differential gene and transcript expression analysis of RNA-seq experiments with TopHat and Cufflinks. *Nature protocols*, *7*(3), p.562.

Xu, H., Li, Y., Yan, Y., Wang, K., Gao, Y. and Hu, Y., 2010. Genome-scale identification of soybean BURP domain-containing genes and their expression under stress treatments. *BMC plant biology*, *10*(1), p.197.

Yıldırım, K. and Uylaş, S., 2016. Genome-wide transcriptome profiling of black poplar (Populus nigra L.) under boron toxicity revealed candidate genes responsible in boron uptake, transport and detoxification. *Plant Physiology and Biochemistry*, *109*, pp.146-155.

Wakuta, S., Mineta, K., Amano, T., Toyoda, A., Fujiwara, T., Naito, S. and Takano, J., 2015. Evolutionary divergence of plant borate exporters and critical amino acid residues for the polar localization and boron-dependent vacuolar sorting of AtBOR1. *Plant and Cell Physiology*, *56*(5), pp.852-862.

Wang, H., Zhou, L., Fu, Y., CHEUNG, M.Y., WONG, F.L., PHANG, T.H., Sun, Z. and LAM, H.M., 2012. Expression of an apoplast-localized BURP-domain protein from soybean (GmRD22) enhances tolerance towards abiotic stress. *Plant, Cell & Environment*, *35*(11), pp.1932-1947.

Farklı Şekillerde Bor Uygulamalarının Şekerpancarı Yapraklarının Mikrobesin Elementi Kapsamlarına Etkileri

Mehmet Gökhan YAZGAN[1], Fatma GÖKMEN YILMAZ[2], Nesim DURSUN[2], Tamer DEĞER[1], Sait GEZGİN[2]

[1]Konya Şeker Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi,[2]Selçuk Ün. Ziraat Fak. Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Böl.,Konya, (fgokmen@selcuk.edu.tr, sgezgin@selcuk.edu.tr)

ÖZET

Bu çalışma, Konya Şeker Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi'nin Seydişehir deneme tarlasında farklı şekillerde bor uygulamaların Coyote şekerpancarı çeşidinin yapraklarının mikro besin elementi kapsamlarını belirlemek amacıyla tarla şartlarında yürütülmüştür. Tesadüf blokları deneme desenine göre üç tekerrürlü olarak yürütülen denemede bor; toprak (1.5 kg da^{-1} Etidot-67, $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$, % 20.8 B), yaprak (%0.3 Etidot-67 ve yayıcı yapıştırıcı) ve toprak + yaprak olmak üzere üç farklı şekilde uygulanmıştır. Araştırma sonucunda, şeker pancarına bor uygulamaları şeker pancarı yapraklarının demir, mangan ve bor içeriği istatistiki bakımdan önemli düzeyde etkilemiştir. Bu durum belirtilen özelliklerin bor uygulama şekillerine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Yapraktan bor uygulaması ile şeker pancarı yapraklarının mikro besin elementi kapsamlarının diğer uygulamalara göre daha fazla arttığı belirlenmiştir.

ABSTRACT

This study was carried out in Konya Seker Factory's Seydişehir trial field in order to determine the micro nutrient content of the leaves of Coyote sugar beet applied boron in different forms. The experiment conducted in randomized block design with three replications in the soil (1.5 kg da^{-1} Etidot-67, $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$, 20.8% B), leaf (0.3% Etidot-67 and spreading adhensive) and soil+leaf boron has been applied in three different forms.The research results showed that the content of iron, manganese and boron in leaves of sugar beet had a statistically significant effect. This condition shows that the disclosed properties is changed depending on the boron applications. With the application of foliar boron, it was determined that the iron, zinc, copper, manganese, and boron of sugar beet leaves increased more than other applications.

GİRİŞ

Ülkemizde 340 000 ha alanda şekerpancarı tarımı yapılmaktadır. Bu alanın yaklaşık %12'lik bir kısmı Konya ovasında gerçekleştirilmektedir (Tüik, 2017). Bu nedenle Konya ovasında şekerpancarı yetiştiriciliğinde birim alandan sağlanacak verim artışının bölge ve Türkiye ekonomisine büyük katkıları olacaktır. Verim ve kalitenin artırılması, diğer kültürel tedbirlerin yanında bütün besin elementlerini dengeli ve yeterli miktarda sağlayan bir gübreleme programı ile mümkün olabilir. Konya Ovası topraklarının yüksek pH, yüksek kireç ve düşük organik madde ihtiva etmeleri, ayrıca uzun yıllardır uygulanan dengesiz bir gübreleme sonucu yüksek fosfora sahip olması, topraktan bitkilerce mikro besin elementlerinin (B, Fe, Mn, Zn, Cu) alınamaması gibi problemlere yol açmaktadır. Orta Anadolu Bölgesinde Gezgin ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmalarda toprakların % 26.5'inin bor kapsamının şeker pancarı için yetersiz olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle toprağında bitkiler için noksan (0.35 mg kg^{-1}) düzeyde B içeren bir arazide farklı şekillerde uygulanan borun şeker pancarı yapraklarının bor ve diğer mikro besin elementi kapsamlarına etkilerini belirlemek amacıyla bir çalışma yapılmıştır.

YÖNTEMLER

Deneme, Konya Şeker Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi'nin Seydişehir deneme tarlasında üç tekerrürlü olarak kurulmuş ve yürütülmüştür. Denemede Coyote şeker pancarı çeşidine bor; toprak (1.5 kg da^{-1} Etidot-67, $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$, % 20.8 B), yaprak (%0.3 Etidot-67 ve yayıcı yapıştırıcı) ve toprak + yaprak olmak üzere üç farklı şekilde uygulanmıştır. Topraktan bor uygulaması ekim esnasında, yapraktan bor uygulaması ise mayıs ayında çapa sonrası, temmuz ve ağustos ayı başında olmak üzere 3 defada uygulanmıştır. Temmuz ayında alınan yaprak örnekleri gerekli ön işlemlerden sonra CEM-Xpress mikrodalga cihazında çözündürülmüş ve bor başta olmak üzere diğer mikro besin elementi içerikleri ICP-AES (Varian, Vista AxielSimultaneous) cihazıyla belirlenmiştir. Elde edilen değerlerde istatistiki analizler MSTAT paket programı ile yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Denemede farklı şekillerde bor uygulamasının şekerpancarı yapraklarının bor, demir ve mangan kapsamları üzerine etkisi istatistiki olarak önemli bulunmaktadır. Bununla birlikte ekim öncesi dekara 300 gram saf bor sağlayacak miktarda 1.5 kg Etidot-67 (%20.8 B) uygulanmasıyla kontrollerine göre yaprakların demir, çinko, bakır, mangan ve bor içeriklerinde sırasıyla %2, %5, %6, %7 ve %6 oranlarında artışlara neden olmuştur. Diğer taraftan %0.3 Etidot-67 (100 litre suda 300 gram Etidot-67 içeren çözelti) içeren çözelti mayıs ayında çapa sonrası, Temmuz ve Ağustos aylarının ilk haftasında olmak üzere toplam 3 defa bitki yaprakları tamamen ıslatılıncaya kadar yapraktan püskürtülerek uygulanmasıyla kontrollerine göre yaprakların demir, çinko, bakır, mangan ve bor içeriklerinde sırasıyla %2, %4, %8, %12 ve %7 onlarında artışlara neden olmuştur. Bunun yanında aynı miktarlar ve zamanlarda topraktan ve yapraktan bor uygulamasının birlikte yapılmasıyla kontrollerine göre yaprakların demir içeriklerinde %10 oranında azalma belirlenirken çinko, bakır, mangan ve bor içeriklerinde sırasıyla %16, %4, %14 ve % 2 oranlarında artışlara neden olduğu belirlenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Farklı Şekillerde Uygulanan Bor'un Şekerpancarının Demir, Çinko, Bakır, Mangan ve Bor Kapsamları Üzerine Etkileri

Uygulama Şekli	Fe	Zn	Cu	Mn	B
	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}
Kontrol	122.9 a	30.2	5.71	144.4 b	79.7 b
Toprak	125.3 a	31.7	6.05	154.5 b	84.7 a
Yaprak	123.2 a	31.4	6.14	162.4 ab	85.0 a
Toprak+Yaprak	110.3 b	35.1	5.96	164.8 a	81.3 ab

Nitekim Gezgin ve ark. (2007) tarafından Konya Ovası Çumra, Altınekin ve Seydişehir yörelerinde farklı bor dozlarının (0, 0.15, 0.30, 0.45 ve 0.60 kg B da-1) toprak, yaprak ve 'toprak + yaprak' olmak üzere üç farklı şekilde uygulanmasının şeker pancarı yapraklarının bor kapsamı üzerine etkisini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışma sonucunda bulgularımızı destekler şekilde bor uygulamasının şeker pancarı bitkisinin yapraklarının bor kapsamının artırdığını belirlemişlerdir. Başka bir çalışmada ise şeker pancarı bitkisine topraktan bor (0, 0,18, 0,27 ve 0,36 B kg da^{-1}) uygulamalarının şeker pancarı yapraklarının bor kapsamının kontrole göre % 1.2 ile %2.5 arasında değişen oranlarda arttığını bildirmişlerdir (Durak ve Ulubaş, 2017). Gezgin ve Hamurcu (2006) tarafından bor ve diğer besin elementleri arasındaki etkileşim ile ilgili olarak yaptıkları bir araştırma sonucunda, bor ile diğer besin elementleri arasında bor uygulama miktarı ve bitki çeşidine bağlı olarak değişmekle birlikte yüksek kalitede verim elde etmek için besin elementleri arasındaki oranların önemli olduğunu, bu orana bağlı olarak elementler arasında sinerjik veya antagonistik etkileşimin olabileceğini belirtmişlerdir

SONUÇLAR

Sonuçta şekerpancarı bitkisinin bor uygulama şekillerine bağlı olarak bünyesine aldığı bor ve diğer mikro besin elementi miktarının değiştiğini ve bünyesinde bor ve diğer mikro besin elementlerinin birikiminin sağlandığı belirlenmiştir. Yaprakların bor içeriği bakımından toprak ve yaprak uygulamalarında istatistiki olarak farklılığın olmaması ancak en fazla yaprak bor içeriğinin yapraktan bor uygulaması ile elde edilmesi nedeniyle en hızlı yöntemin yaprak uygulamasının olduğu söylenebilir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Gezgin, S., Dursun, N., Hamurcu, M., Harmankaya, M., Önder, M., Sade, B., Topal, A., Soylu, S., Akgün, N., Yorgancılar, M., Ceyhan, E., Çiftçi, N., Acar, B., Gültekin, İ., Işık, Y., Şeker, C. and Babaoğlu, M., Determination of B Contents of Soils in Central Anatolian Cultivated Lands and its Relations between Soil and Water Characteristics. Boron in Plant and Animal Nutrition. Edited by Goldbach et al., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. 2002.

Gezgin ., S. Ve Hamurcu, M., Beslemede Besin Elementleri Arasındaki Etkileşimin Önemi Ve Bor İle Diğer Besin Elementleri Arasındaki Etkileşimler. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 20 (39): 24-31. 2006.

Gezgin, S., Hamurcu, M., Dursun, N. ve Gökmen, F., Değişik Bor Dozları ve Uygulama Şekillerinin Farklı Lokasyonlarda Yetiştirilen Şekerpancarının Yaprak Bor İçeriği, Veim ve Kalite Üzerine Etkisi. Selçuk Ün. Ziraat Fak. Dergisi, 25-35. 2007.

Durak, A., ve Ulubaş, G., Bor Gübrelemesinin Şeker Pancarında (Beta vulgaris L.) Verim Özellikleri Üzerine Etkisi. Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5(7): 745-749. 2017.

Erik Ağaçlarında (Prunus domestica L.) Bor Hareketliliği

Selma Demir Bıyıklı, Murat Ali Turan*

Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Nilüfer, 16059, Bursa, Türkiye (selmademirbiyikli@hotmail.com, *maturan@uludag.edu.tr)

ÖZET

Bu çalışmada erik ağaçlarına (Prunus domestica L.) uygulanan borun sürgün üzerinde iki yönlü hareketliliği incelenmiştir. Bu amaçla bor, 0-500-1000 mg B kg^{-1} dozlarında ve borik asit (H_3BO_3) formunda erik ağaçlarının yeni sürgün üzerinde oluşan gelişimini tamamlamış yapraklarına uygulanmıştır. Araştırma sonucunda borun erik ağaçlarının yeni sürgünleri üzerindeki yapraklara taşındığı görülmekle birlikte yapraklardaki bor konsantrasyonlarında artışlar belirlenmiştir. 500 ve 1000 mg B kg^{-1} dozlarında bor uygulamalarının yapıldığı gelişimini tamamlamış yapraklarda kontrole göre bor konsantrasyonlarında sırasıyla % 6 ve % 10 seviyelerinde artışlar gözlenirken, sürgün üzerinde yeni oluşan yapraklarda bu artışlar sırasıyla % 4 ve % 15 olarak belirlenmiştir. Diğer yandan bor ve benzeri bileşiklerin uygulanmasında bitkilerin bol yapraklı olduğu dönemlerin seçilmesi bitkinin gübrelemeden en etkin şekilde yararlanmasına katkıda bulunacaktır.

ABSTRACT

In this study, we investigated the bilateral motility of the boron applied to plum trees (Prunus domestica L.). For this purpose, boron was applied to the leaves that were developed on the new shoots of plum trees in the form of boric acid (H_3BO_3) at doses of 0-500-1000 mg B kg^{-1}. As a result of the research, it was observed that boron was carried to the leaves on the new shoots of the plum trees in conjuction with the increase of boron concentrations in leaves. While the boron concentrations were increased by 6% and 10% in completely developed leaves, the increase in newly formed leaves on shoots was found to be 4% and 15% for 500 and 1000 mg B kg^{-1} boron doses, respectively. On the other hand, it is thought that multi-leaf containig periods should be selected in order to benefit the plant from fertilizer such as boron more efficiently.

GİRİŞ

Bor, bitkilerin gelişebilmesi için gerekli olan mikro besin elementlerinden birisidir. Borun yüksek bitkiler için mutlak gerekli bitki besin elementi olduğu yaklaşık 100 yıl önce belirlenmiştir (Warington 1923). Bor'un bitki bünyesinde nükleik asit, protein, amino asit ve nitrat; şeker ve nişasta; oksin ve fenol metabolizmalarının yanında kök uzaması, çiçek oluşumu, tohum üretimi ve ayrıca membran fonksiyonları üzerindeki etkileri bilinmektedir (Gupta 2006). Bor noksanlığında genellikle bitkinin genç dokuları ve büyüme noktaları olumsuz etkilenir. Bitki türüne ve bor eksikliğinin ortaya çıktığı gelişim dönemine bağlı olarak bitki köklerinin uzaması, yaprakların oluşumu ve gelişimi ve bitkide generatif özelliklerin azalması ile kendini gösterir (Dell and Huang 1997, Goldbach et al. 2001). Bor fazlalığında bitkide özellikle sürgün büyümesi geriler, gelişimini tamamlamış yaprakların uçlarında ve kenarlarında sararmalar gözlenir (Reid and Fitzpatrick, 2009). Bazı bitkiler bor akümülasyonun neden olacağı toksik etkilerden korunmak için, gutasyon damlaları içinde boru dışarı atma mekanizmasını geliştirmişlerdir (Taban ve Erdal, 2000). Borun bitkiler tarafından alımını etkileyen en önemli toprak özelliğinin toprak pH'sı olduğu, toprak pH'sındaki artışa ve kireç konsantrasyonuna bağlı olarak bitkilerdeki bor alımının azaldığı bilinmektedir. Noksanlık ve fazlalık durumunda bitkilerin kalitesinde ve veriminde önemli ölçüde kayıplara neden olan borun meyve ağaçlarına en yaygın uygulama yöntemi yapraklara püskürtme şeklindedir. Bununla birlikte bitki

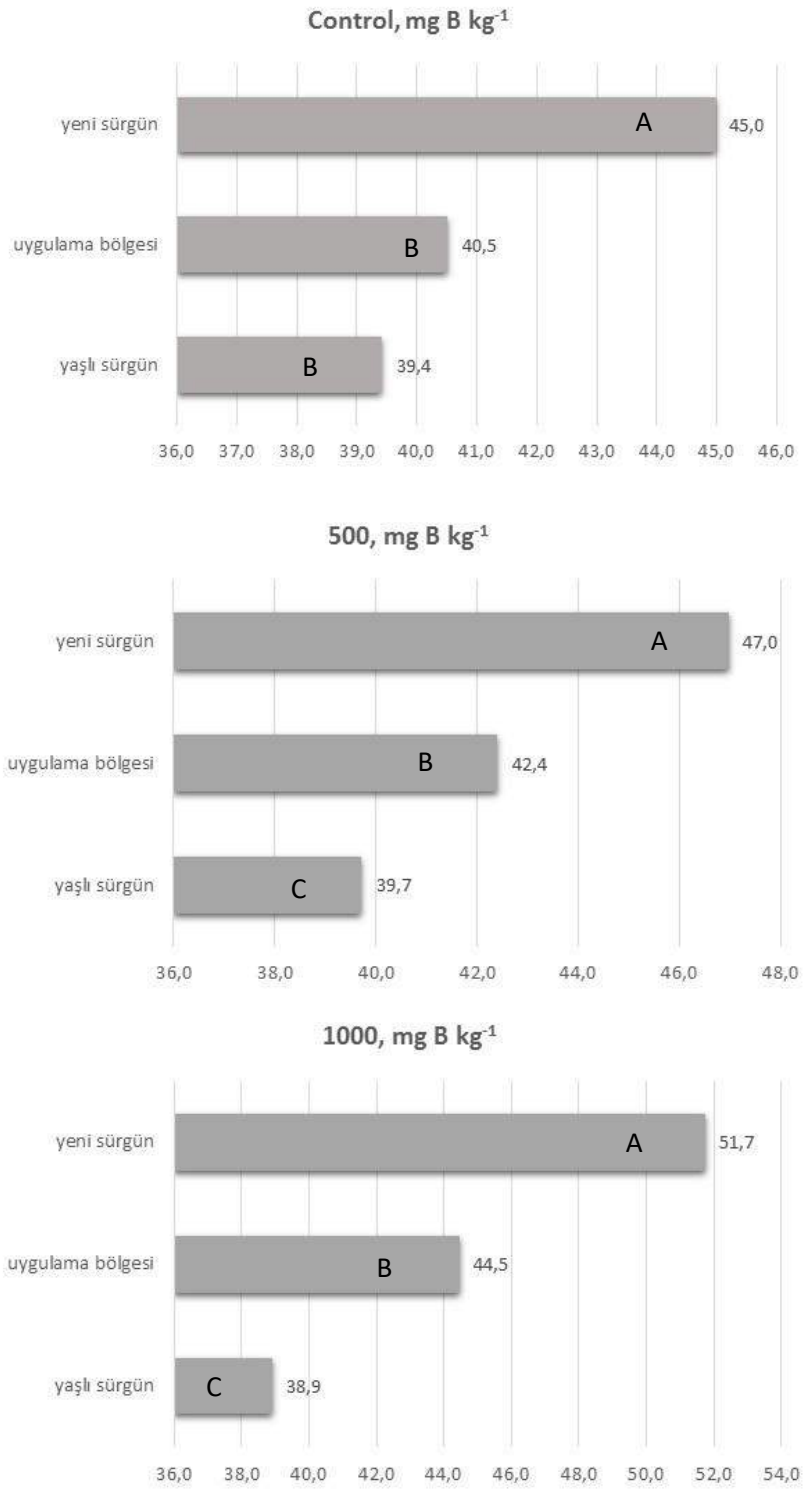
besin elementlerinin yaprak yüzeyinden absorbe olma yetenekleri bakımından bor immobil sınıfta yer almaktadır. Bu çalışmada erik ağaçlarına uygulanan borun sürgün üzerinde iki yönlü hareketliliği yaprak analizleriyle incelenmiştir.

YÖNTEM

Araştırma kapsamında yürütülen deneme tesadüf blokları deneme deseninde 3 tekerrürlü olacak şekilde Bursa ili Nilüfer ilçesi Görükle mevkiindeki yaşları 5-6 arasında değişen ağaçlardan oluşan erik bahçesinde sürdürülmüştür. Çalışmada gelişimini yeni tamamlamış yapraklara artan dozlarda (0, 500, 1000 mg B kg^{-1}) borik asit (H_3BO_3) (10 gün ara ile 3 kez) uygulanmıştır. Çalışma yaprak uygulamaları tamamlandıktan 15 gün sonra sonlandırılmıştır. Yaprak örnekleri bir önceki sene sürgünleri üzerinden, uygulama yapılan alandan ve daha sonra oluşan yapraklardan, usulüne uygun şekilde alınmış, kurutulmuş, öğütülmüş ve analize hazırlanmıştır. Analize hazır hale getirilen örnekler Mars 6 model mikrodalga fırında yakılmış ve bor konsantrasyonları Varian 720 model ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Denemenin sürdürüldüğü bahçenin toprağı, kil bünyeli (Bouyoucos, 1951), kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) içeriği % 0,4 (Hızalan ve Ünal 1966), organik madde kapsamı % 0,98 (Jackson 1962), toprak reaksiyonu 7,51 ve elektriksel iletkenliği 778 µS cm^{-1} (1:2,5 toprak:su ekstraktı) olarak belirlenmiştir. Amonyum asetat (NH_4OAc) ile ekstrakte edilebilir potasyum (K) 492 mg kg^{-1}, kalsiyum (Ca) 8006 mg kg^{-1} ve magnezyum (Mg) 1740 mg kg^{-1} olarak (Pratt 1965), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) ile ekstrakte edilen fosfor (P) miktarı ise 50 mg kg^{-1} olarak belirlenmiştir (Olsen ve ark. 1954). Toprak örneğinin DTPA ile ekstrakte edilen demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn) ve mangan (Mn) içeriği ise sırasıyla 10,27, 4,95, 2,87 ve 20,09 mg kg^{-1} olarak bulunmuştur (Lindsay ve Norvell 1969). Toprak örneğinin sodyum asetat (NaOAc) ile ekstrakte edilebilir bor (B) konsantrasyonu 1,82 mg B kg^{-1} bulunmuştur (Wolf 1971). Araştırma sonuçlarının istatistiki analizleride JMP 7.0 programı kullanılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Araştırma sonuçları incelendiğinde yapraktan uygulanan borun uygulama alanından ileriye, yeni oluşan sürgüne doğru taşındığı, bir önceki sene oluşan sürgün üzerindeki yaprakların bor konsantrasyonlarındaki değişimlerin ise önemsiz olduğu görülmektedir (Şekil 1). Bor uygulamalarının yaşlı sürgün üzerindeki yaprakların bor içerikleri üzerine her hangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Bunula birlikte kontrol grubuna göre artan oranda uygulanan borun uygulama bölgesinde yaprakların bor içeriklerini arttırdığı belirlenmiştir. Bu artış 500 mg B kg^{-1} uygulama dozunda % 6 olurken 1000 mg B kg^{-1} uygulama dozunda ise % 10 olarak belirlenmiştir. Benzer sonuçlar yeni sürgün üzerindeki yaprakların bor içeriklerinde de gözlemlenmiş ve artan dozda bor uygulamasıyla sırasıyla % 4 ve % 15 oranında artışlar saptanmıştır. Bor bitkide transpirasyon akışı ile taşınarak bitkide genç dokulara kadar ulaşır



Şekil 1. Artan konsantrasyonlarda bor uygulaması sonucunda, borun hareketliliği

(Micheal ve ark. 1969). Ancak tekrar bu dokulardan taşınımı birçok bitki türünde göz ardı edilecek düzeydedir ve bor taşındığı dokularda birikme eğilimindedir (Marschner 1995). Güneş ve ark. (2017) bor gereksinimi yüksek olan bitkilerin yapraklarındaki yeterli bor seviyesinin 25-75 mg B kg^{-1} arasında olduğunu, Alpaslan ve ark. (2013) erik ağaçlarında meyve tutumu öncesinde yeterli bor konsantrasyonunun 25-60 mg B kg^{-1} olduğunu bildirmişlerdir. Turan ve ark. (2016), çay bitkisi ile yaptıkları çalışmalarında 300 mg B kg^{-1} dozunda (Etidot-67: $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$) yapraklardan uygulanan borun çay bitkisinde sürgün uzamasında etkili olduğunu ve yaprakların bor içeriklerini

önemli derecede arttığını bildirmişlerdir. Söz konusu araştırmada da görüldüğü gibi şeftali, elma ve erik gibi kimi bitkilerde genç yapraklardaki bor konsantrasyonları olgun yaprakların bor konsantasyonlarından daha yüksek olmaktadır. Bu durum diğer araştırmacılar tarafından da ifade edilmiştir (Brown ve Shelp, 1997; Brown ve Hu, 1998). Borun bu şekildeki hareketliliği diğer birçok bitkinin aksine erikte borun floemde şeker alkolleri ile organik kompleksler oluşturarak taşınması ile açıklanmıştır (Tanaka ve Fujiwara, 2008).

SONUÇLAR

Araştırma sonuçları incelendiğinde de görüldüğü gibi erik ağaçlarında yapraklardan uygulanan bor uygulandığı yaprağa ve daha sonra gelişim gösterecek olan sürgün üzerindeki yapraklara taşınması söz konusudur. Araştırmada erik ağaçlarında borun çift yönlü bir taşınması belirlenememiştir. İkincil olarak özellikle borun yapraktan uygulanması gerektiğinde bitkilerin vejetatif aksamlarının geliştiği, olabildiğince bol yaprak olan dönemlerin seçilmesi bitkinin uygulanan gübreden en etkin şekilde yararlanmasına katkıda bulunacaktır. Bor uygulama dozu ve zamanı ileriki dönemde de araştırılması faydalı olacak konular olacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisans eğitimine devam eden Selma Demir Bıyıklı'nın yüksek lisans tez çalışmasının bir bölümünü içermektedir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Bouyoucos G.J. 1951. A recalibration of Hydrometer Method for Making Mechanical Analysis of Soils Agronomy J. 43:434-438.

Brown P.H. and Hu H. 1998. Boron mobility and consequent management in different crops. Better Crops 82:28–31

Brown P.H. and Shelp B.J. 1997. Boron mobility in plants. Plant Soil 193:85–101

Dell B. Huang LB. 1997. Physiological response of plants to low boron. Plant and Soil 193: 103- 120.

Goldbach H.E. Yu Q. Wingender R. et al. 2001. Rapid response reactions of roots to boron deprivation. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 164: 173 -181.

Gupta U.C. 2006. Boron in Handbook of Plant Nutrition, ed: A.V. Barker and D.J. Pilbeam CRC Taylor & Francis Group, New York.

Güneş A. Gezgin S. Kalınbacak K. Özcan H. ve Çakmak İ. 2017. Bor elementinin bitkiler için önemi. Bor dergisi, 2: 168 – 174.

Hızalan E. ve Ünal H. 1966. Topraklarda önemli kimyasal analizler. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları 278.

Jackson M.L. 1962. Soil chemical analysis. Prentice Hall. Inc. New York.

Marschner H. 1995. Mineral nutrition of higher plants, 2nd edn. London: Academic Press.

Michael G. Wilberg E. and Kouhsiahai-Tork K. 1969. Boron Deficiency Induced by High Air Humidity. Z. Pflanz. Bodenkunde 122, 1-3.

Olsen S.R. Cole V. Watanabe F.S. Dean L.A. 1954. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. U.S. Dept. of Agric., 939. Washington D.C.

Pratt P.F. 1965. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Pages 1102- 1116 in C.A. Black, ed. Chemical and microbiological properties. Amer. Soc. Agr. Inc. Publicsher Agronomy Series, No.9, Madison, Wisconsin, USA.

Taban S. ve Erdal İ. 2000. Bor uygulamasının değişik buğday çeşitlerinde gelişme ve toprak üstü aksamda bor dağılımı üzerine etkisi. Turk J. Agric. For. 24:255-262.

Tanaka M. and Fujiwara, T. 2008. Physiological roles and transport mechanisms of boron: perspectives from plants. Pflugers Archives-European Journal of Physiology 456: 671–677.

Turan M.A. Taban S. Balcı M. Özer P. Taşkın M.B. Soba M.R. Kaya E. 2016. Doğu Karadeniz Bölgesinde Çay Tarımı Yapılan Toprakların ve Çay Bitkisinin Bor Durumları İle Bor Uygulamasının Çayda Yaş Yaprak Verimi Üzerine Etkileri. Agrobor, Ankara 10.13140/RG.2.2.11891.94247.

Warington K. 1923. The influence of length of day on the response of plants to boron. Ann. Bot. 37:629–672

Wolf B. 1971. The Determination of boron in soil extracts, plant materials, composts, manures, water and nurient solutions, Soil Science and Plant Analysis, 2: 363-374.

Boron Uptake in Commercial Turkish Strawberry Genotypes

Mohd. Kamran Khan[1]*, Kamer Gulcan[1], Pamela Aracena Santos[1], Anamika Pandey[1], Erdogan E. Hakki[1], Mehmet Hamurcu[1], Mustafa Harmankaya[1], Sait Gezgin[1]

[1]Department of Soil Science and Plant Nutrition, Selcuk University, Konya 42079, Turkey;
*email- mkkhan@selcuk.edu.tr

ABSTRACT

Strawberry is produced all around the Turkey with major production being carried out in Mediterranean and Aegean regions. Local cultivars of Turkey are continuously being bred with foreign cultivars to improve the quality and yield. Production of Frigo plants is preferred with widening interest in soilless culture of strawberry genotypes. However, due to continuously changing environment, production continuously faces major yield losses. In this study, we evaluated the effect of B deficiency and B toxic growth conditions on physiological growth parameters and elemental composition of 12 commercial strawberry cultivars that are widely grown in Turkey.

INTRODUCTION

Boron is one of the most important micronutrients for plants; however, there is very small gap among its toxicity and deficiency. There is need of constant amount of boron for plant development (Gupta, 1979). Typically, all dicot plants need more quantity of boron in comparison to monocot plants. Boron is significantly known for cell wall formation, root elongation, sugar transportation, generative development and hormone activities of plants (Marschner, 1995; O'Neill et al., 2004; Hansch and Mendel, 2009). Scarcity of boron usually decreases root length that causes meristematic tissue loss. However, boron toxicity frequently stimulates oxidative anxiety that causes ROS accumulation that is responsible for cell death. The effects of boron deficiency symptoms can be easily recognized on meristematic tissues and young leaves. However, boron toxicity footprints are predominantly noticeable in the margins of mature leaves where transpiration stream ends (Marschner, 1995). Plant's boron uptake is affected by the boron content in soil and irrigation water depending on the genotypes, soil and climatic conditions. Boron toxicity is a damaging condition that effects plant development in arid and semi-arid regions all over the world. On the other hand, B deficiency is known to effect yield of more than 132 cultivated plants in more than 80 countries (Shorrocks 1997). However, a large part of Turkey suffers from both B deficiency and toxicity in agricultural regions.

Turkey is among the top 10 producers of strawberry in the world, with around 154000 da of land allocated to strawberry production in the year 2017 (Esringü et al., 2011; Demirsoy and Serçe, 2016). Turkish climate is appropriate for the production of indigenous fruit species including strawberry. However, strawberry production in Turkey largely deals with the abiotic stressed soil including saline soil, calcareous soil, boron toxic or deficient soil (Gezgin et al., 2002; Esringu et al., 2011). Anatolian region of Turkey is widely affected by B deficiency. However, 22.7% of Turkish agricultural land was found to be suffering from B

1	2	3	4	5	6	7	8
6. ÇEŞİT 1.Tek.	5. ÇEŞİT 4. Tek.	6. ÇEŞİT 5. Tek.	4. ÇEŞİT 3. Tek.	12. ÇEŞİT 4. Tek.	12. ÇEŞİT 5. Tek.	2. ÇEŞİT 1. Tek.	11. ÇEŞİT 1. Tek.
12. ÇEŞİT 1. Tek.	6. ÇEŞİT 3.Tek.	8. ÇEŞİT 1.Tek.	12. ÇEŞİT 2.Tek.	1.ÇEŞİT 4. Tek.	12. ÇEŞİT 3.Tek.	7. ÇEŞİT 3.Tek.	4.ÇEŞİT 1.Tek.
9. ÇEŞİT 1.Tek.	3.ÇEŞİT 4.Tek.	11.ÇEŞİT 3. Tek.	2. ÇEŞİT 5. Tek.	8. ÇEŞİT 3.Tek.	3. ÇEŞİT 3.Tek.	10.ÇEŞİT 2.Tek.	11. ÇEŞİT 2.Tek.
1. ÇEŞİT 1.Tek.	7. ÇEŞİT 2.Tek.	4. ÇEŞİT 2.Tek.	11. ÇEŞİT 4.Tek.	7. ÇEŞİT 4.Tek.	5. ÇEŞİT 3.Tek.	6. ÇEŞİT 4.Tek.	9. ÇEŞİT 5.Tek.
3. ÇEŞİT 2.Tek.	8. ÇEŞİT 4.Tek.	1. ÇEŞİT 2.Tek.	9. ÇEŞİT 4.Tek.	7. ÇEŞİT 1.Tek.	10. ÇEŞİT 1.Tek.	11. ÇEŞİT 5. Tek.	
10. ÇEŞİT 4. Tek.	9. ÇEŞİT 2. Tek.	1.ÇEŞİT 5.Tek.	5. ÇEŞİT 2. Tek.	7. ÇEŞİT 5. Tek.	3. ÇEŞİT 1. Tek.	2. ÇEŞİT 2.Tek.	
1. ÇEŞİT 5. Tek.	5. ÇEŞİT 1. Tek.	10. ÇEŞİT 5. Tek.	8. ÇEŞİT 2. Tek.	8. ÇEŞİT 5. Tek.	3. ÇEŞİT 5. Tek.	6. ÇEŞİT 2. Tek.	
10. ÇEŞİT 3. Tek.	4. ÇEŞİT 4. Tek.	2. ÇEŞİT 4. Tek.	4. ÇEŞİT 5. Tek.	5. ÇEŞİT 5. Tek.	9. ÇEŞİT 3. Tek.	2. ÇEŞİT 3. Tek.	

Fig.1: Schematic Diagram of planted Strawberry plantlets in greenhouse

toxicity (Boren, 2014). Hence, in this study we aimed to determine the effect of B deficiency and toxicity on commercial strawberry cultivars widely grown in Turkey.

METHODS

The 12 experimental strawberry cultivars were grown in perlite under controlled greenhouse conditions (Figure 1). Five replicates of each cultivar were treated with Control (Hoagland's solution supply), 0 mg/kg Boron (B deficient) and 15 mg/kg Boron (B tolerant) supply. Different physiological growth parameters including root-shoot length, root-shoot fresh weight and dry weight were measured. Chlorophyll content, photosynthetic activity and elemental uptake of treated plants were estimated using Spad_502, Li-Cor 6400 XTQ and ICP-AES machines. Minitab 2000 program was employed to conduct the statistical analysis of the obtained results.

RESULTS AND DISCUSSION

In the results obtained, none of the experimental genotypes showed increase in photosynthetic activity under Boron deficient and toxicity conditions. However, less reduction in photosynthetic rate of 2nd genotype showed its resistance towards B toxicity as compared to other genotypes. Additionally, photosynthetic activity of strawberry genotypes under B

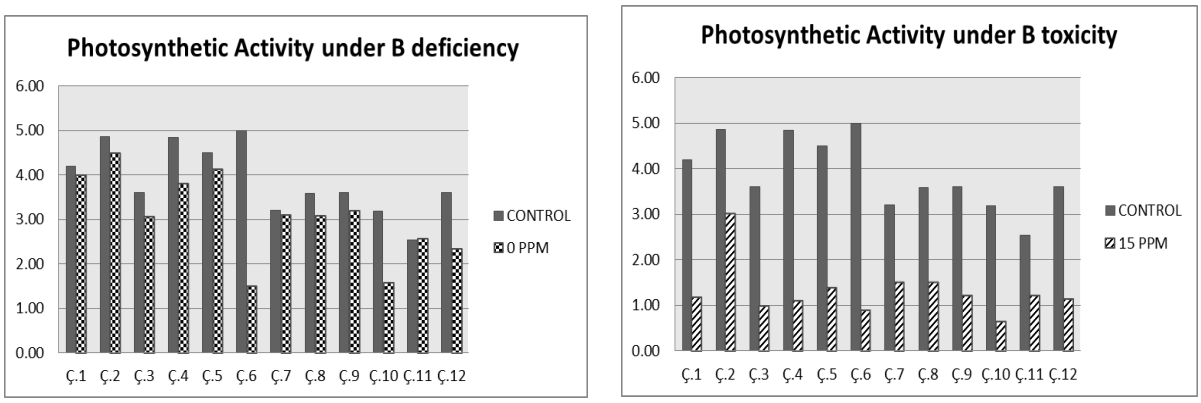


Fig.2: Photosynthetic activity of the 12 commercial strawberry cultivars under B deficient and B toxic growth conditions as compared to control

deficient conditions was less affected as compared to B toxic conditions (Figure 2). All the measured parameters gave significant results under boron toxicity. However, under boron deficiency, photosynthetic activity, shoot boron content, shoot manganese and shoot sodium content were significant. Results of shoot dry weight analysis showed that 12th and 11th genotypes were resistant under boron deficiency and boron toxicity, respectively (Figure 3). Most of the elemental analysis results were non-significant under B deficiency; however, under B toxicity shoot macro and microelements including B gave significant results. According to the available B, Mn and Na results 3rd, 11th and 12th genotypes were found to be tolerant towards B deficiency. Under B toxicity, except B there was positive effect on other elements. The 3rd, 10th and 11th genotypes showed maximum increase in available shoot copper, iron and manganese content respectively. Thus, 1st, 2nd, 10th and 11th genotypes were determined to be tolerant against B toxicity.

CONCLUSIONS

The obtained results can be employed by breeders to develop iron or zinc rich strawberry varieties that can be grown under B deficiency and B toxicity growth conditions. Moreover, results can be taken in to account by farmers to grow the competent experimental strawberry genotypes in B stressed growth conditions. However, comprehensive research on these proficient strawberry genotypes is essential for commendably including them in huge agricultural schemes under B stress conditions.

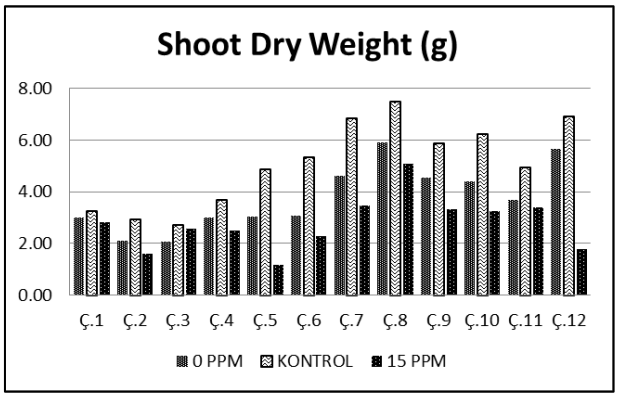


Fig.3: Shoot dry weight of the 12 commercial strawberry cultivars under B deficient and B toxic growth conditions as compared to control

ACKNOWLEDGEMENTS

Researchers acknowledge Selcuk University (BAP Project No 17401177) for providing grant to conduct this research work.

REFERENCES

Demirsoy, L. and Serçe, S. (2016). Strawberry culture in Turkey. Acta Hortic. 1139, 479-486

Esringü A, Turan M, Gunes A, Eşitken A, Sambo P (2011) Boron application improves on yield and chemical composition of strawberry. Acta Agriculturae Scandinavica, Section B-Soil & Plant Science 61 (3):245-252.

Gupta UC (1980) Boron nutrition of crops. In: Advances in agronomy, vol 31. Elsevier, pp 273-307.

Gezgin, S., Dursun, N., Hamurcu, M., Harmankaya, M., Önder, M., Sade, B., Determination of boron contents of soils in Central Anatolian cultivatedlands. In: Boron in Plantand Animal Nutrition; Goldbach H.E., Brown P.H., Rerkasem,B., Eds.; Kluwer Academic (Plenum Publishers), New York,. pp: 391-400, 2002.

Hansch, R., Mendel, R. R., 2009. "Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl)", Curr Opin Plant Biol, 12, 259-66.

Marschner H (1995) Mineral nutrition of higher plants, 2nd edn. Academic, San Diego.

O'Neill M.A., Ishii T., Albersheim P., and Darvill A.G., 2004 Rhamnogalacturonan II: Structure and function of a borate cross-linked cell wall pectic polysaccharide. Annual Review of Plant Biology 55: 109–139.

Shorrocks VM (1997) The occurrence and correction of boron deficiency. Plant and soil 193 (1-2):121-148.

Bor Uygulamalarının Şekerpancarının Şeker Verimine Etkisi

Mustafa HARMANKAYA[1], Yusuf IŞIK[2], Fatma GÖKMEN YILMAZ[1], Nesim DURSUN[1], Duygu AKÇAY KULLUK[1], Nihal GÖKSU[2], Naci DEMİRCİ[2], Gülser YALÇIN[3], Kadriye TAŞPINAR[3],Özgür ATEŞ[3],Volkan ALVEROĞLU[3],Sait GEZGİN[1]

[1]Selçuk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Konya-Türkiye
[2]Konya Toprak Su ve Çölleşme ile Mücadele Araştırma İstasyonu Müdürlüğü, Konya-Türkiye
[3]Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Eskişehir-Türkiye
(mharmankaya@selcuk.edu.tr;fgokmen@selcuk.edu.tr)

ÖZET

Şeker pancarı, araştırma alanımız olan Konya, Afyonkarahisar, Eskişehir ve Karaman illerinde şekerpancarı üretiminin %40'lık kısmını karşılamaktadır. Belirtilen illerde 13 ayrı yerde tarla denemeleri yürütülmüştür. Tesadüf blokları deneme desenine göre beş tekerrürlü olarak yürütülen denemede bor; toprak (0, 0.1, 0.3 ve 0.5 kg da^{-1} Etidot-67, $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$, % 20.8 B) ve yaprak (0 ve 300 mg kg^{-1}) olmak üzere iki farklı şekilde uygulanmıştır. Araştırma sonucunda, topraklarının önemli bir kısmında bor noksanlığının olduğu belirlenmiştir. Bor noksan alanlarda topraktan bor uygulamasına bağlı olarak şeker verimindeki artışlar, yapraktan bor uygulamalarına göre daha yüksek olmuştur. Yapraktan bor uygulaması, özellikle topraktan bor uygulaması yapılmadığı takdirde dekara şeker veriminde artışa neden olduğu belirlenmiştir.

ABSTRACT

Sugar beet covers 40% of sugar beet production in our research area where are Konya, Afyonkarahisar, Eskisehir and Karaman. Field trials were conducted in 13 different locations in the provinces. The experiment conducted in randomized block design with five replications in the soil (0, 0.1, 0.3 and 0.5 kg da^{-1} Etidot-67, $Na_2B_8O_{13}.4H_2O$, 20.8% B) and leaf (0 and 300 mg kg^{-1}) boron has been applied in two different forms. As a result of the research, it was determined that boron deficiency is a important part of soils. In boron-deficient areas, the increase in sugar yield depending upon boron application was higher than leaf boron applications. Foliar boron application, especially unless the boron application is made from soil, resulted in an increase in the yield of sugar per decare.

GİRİŞ

Ülkemizde kurak ve yarı kurak iklim bölgesine sahip ve bor noksanlığı olan Konya, Afyonkarahisar, Eskişehir ve Karaman illerinde şekerpancarı ekim alanlarında verimin artırılması amacıyla diğer kültürel faaliyetlerin yanında bor gübrelemesinin mutlaka yapılması gerekmektedir. Topraklarımızın yüksek pH, yüksek kireç ve düşük organik madde ihtiva etmeleri, ayrıca uzun yıllardır uygulanan dengesiz bir gübreleme sonucu yüksek fosfora sahip olması, topraktan bitkilerce bor alınamaması neden olmaktadır. Bu yüzden farklı iklim ve toprak özelliklerine sahip tarım topraklarımızda yetiştirilen şekerpancarı bitkisine uygulanması gereken bor miktarını ve uygulama şeklini belirlemek çalışma yapılmıştır.

YÖNTEMLER

Denemeler Konya, Afyonkarahisar Eskişehir ve Karaman illerinde altı farklı yerde iki yıl süre ile topraktan (TB) ve yapraktan bor uygulamaları (YB) olmak üzere tesadüf bloklarında faktöriyel deneme desenine göre beş tekerrrürlü yürütülmüştür. Topraktan B uygulamaları (0, 0.1, 0.3 ve 0.5 kgB/da) deneme planına göre ekimden önce toprak yüzeyine uygulanmış ve kazayağı çekilerek toprağa karıştırılmıştır. Yapraktan bor uygulaması (0, 300 mgB/kg) Haziran ayı II. yarısında ve Temmuz ayı son haftasında olmak üzere iki defada yapılmıştır. Deneme alanları 4,5 m x 8,0 m boyutlarında parsellere bölünmüş ve her parsele deneme konularına göre bor uygulamaları yapılmıştır. Teklemeden yaklaşık 15-20 gün sonra ikinci çapa ve seyreltme yapılmıştır. Yağmurlama

sulama ile üstten azotlu gübre uygulaması yapılmış ve dekara toplam 18-20 kg N hesabıyla azotlu gübre uygulanmıştır. Azotlu gübre uygulamalarına ağustos ayı başlarında son verilmiştir. Denemeler yağmurlama veya damla sulama yöntemi ile 6-8 defa sulanmıştır. Hasat öncesi her parselden üç almak üzere yumru örneği alınarak şeker kapsamları belirlenmiştir. Şeker pancarı yumru verimi ve yumruların şeker oranlarından faydalanarak dekara şeker verimleri hesaplanmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Denemelerde, şeker pancarı bitkisinin şeker verimi üzerine topraktan farklı seviyelerde bor uygulamalarının etkilerinin istatistiki olarak önemli olduğu belirlenmiştir. Topraktan bor uygulaması olmaksızın yapraktan bor uygulaması şeker pancarında verimini artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca topraktan ve yapraktan bor uygulamalarının interaksiyonunun şeker pancarı bitkisinin verimi üzerine etkisi istatistiki olarak önemli çıkmamıştır. Bu durum, yaprak uygulamasına bağlı olarak toprak uygulamasının verimi önemli derecede artırmadığının göstergesidir. Tablo 1'den de görülebileceği gibi toprakta ve yapraktan bor uygulamaları ile şeker pancarının şeker veriminde artışlar olmuştur. Topraktan bor uygulamasına bağlı olarak ortaya çıkan şeker verimindeki artışlar, yapraktan bor uygulamalarına göre daha yüksek olmuştur. Denemelerin ortalaması olarak, kontrol parsellerinin dekara şeker verimi 1 323 kg olarak belirlenirken, 0,1 kg/da bor uygulaması sonucunda şeker verimi 99 kg/ da artış göstererek 1 422 kg/da seviyesine yükselmiştir.

Tablo 1. Deneme yerleri ve deneme konularına göre şeker verimleri (kg/da)

Deneme Yeri	Topraktan Uygulama	Yapraktan uygulama			
		T-0 kg/da	T-0.1 kg/da	T-0.3 kg/da	T-0.5 kg/da
Konya Arş İst. (2013)	Y-0 mg/kg	904	971	972	986
	Y-300 mg/kg	942	953	959	963
Afyonkarahisar Atlıhisar (2013)	Y-0 mg/kg	1069	1244	1283	1235
	Y-300 mg/kg	1080	1286	1267	1188
Afyonkarahisar Kayıhan (2013)	Y-0 mg/kg	1243	1 370	1 445	1402
	Y-300 mg/kg	1272	1439	1471	1384
Karaman Ağılönü (2013)	Y-0 mg/kg	873	917	948	910
	Y-300 mg/kg	961	939	947	959
Karaman Sudurağı (2013)	Y-0 mg/kg	880	892	987	983
	Y-300 mg/kg	912	908	1018	964
Eskişehir Arş Enst. (2013)	Y-0 mg/kg	1412	1551	1365	1578
	Y-300 mg/kg	1424	1429	1391	1347
Eskişehir Gündüzler (2013)	Y-0 mg/kg	1625	1717	1628	1892
	Y-300 mg/kg	1598	1563	1668	-
Konya Arş İst.(2014)	Y-0 mg/kg	1668	1728	1785	1793
	Y-300 mg/kg	1712	1762	1817	1751
Afyonkarahisar Kayıhan(2014)	Y-0 mg/kg	1389	1503	1531	1556
	Y-300 mg/kg	1497	1592	1625	1527
Karaman Ağılönü(2014)	Y-0 mg/kg	1213	1351	1274	1277
	Y-300 mg/kg	1282	1286	1356	1364
Beyşehir Bekdemir (2014)	Y-0 mg/kg	1503	1680	1704	1663
	Y-300 mg/kg	1559	1673	1672	1616
Seydişehir Akçalar (2014)	Y-0 mg/kg	1825	1969	1948	1915
	Y-300 mg/kg	1877	1937	1937	1861
Eskişehir Beyazaltın (2014)	Y-0 mg/kg	1406	1409	1416	1378
	Y-300 mg/kg	1376	1435	1456	1340
Ortalama	Y-0 mg/kg	1323	1422	1422	1401
	Y-300 mg/kg	1360	1416	1445	1355

Yapraktan bor uygulaması, özellikle topraktan bor uygulaması yapılmadığı takdirde dekara şeker veriminde artışa neden olmuştur. Topraktan bor uygulaması yapılmadığı takdirde, yapraktan bor uygulaması dekara şeker veriminde artışa neden olmuştur. Ancak topraktan bor uygulaması yapılması

durumunda, yapraktan bor uygulamasının dekara şeker veriminde bariz artışlara neden olduğunu söylenemez. Bulgularımız araştırıcılar (Al-Mohmmad ve Al-Geddawi, 2001; Gezgin ve ark., 2007, Durak ve Ulubaş, 2017) ile uyum içindedir.

SONUÇLAR

Sonuçta topraklarının önemli bir kısmında bor noksanlığının görüldüğü, bor noksan alanlarda topraktan bor uygulamasına bağlı olarak ortaya çıkan şeker verimindeki artışlar, yapraktan bor uygulamalarına göre daha yüksek olmuştur. Yapraktan bor uygulaması, özellikle topraktan bor uygulaması yapılmadığı takdirde dekara şeker veriminde artışa neden olmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyerek çalışmaların sağlıklı bir şekilde yürümesine olanak sağlayan, BOREN'e en içten teşekkürlerimizi ve şükranlarımızı sunarız.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

Al-Mohmmad H, Al-Geddawi S., Effect of boron on heart rot and on yield of sugar beet. Arab Journal of Plant Protection, Arab Society for Plant Protection, Beirut, Volume: 19, 1: 45-48.2001.

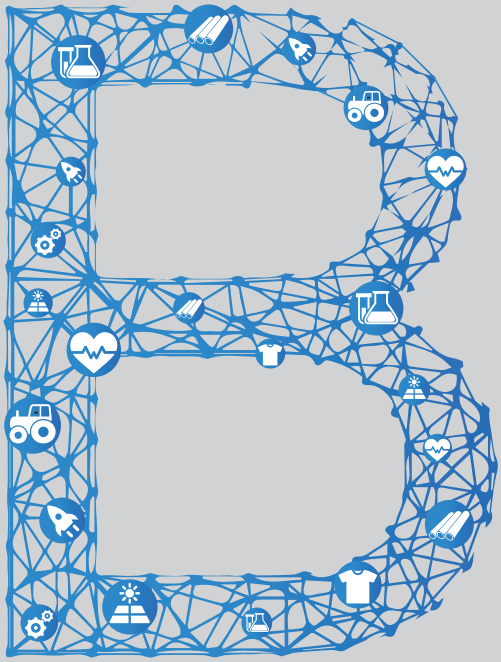
Gezgin S., Hamurcu M., Dursun N., Gökmen F., Değişik bor dozları ve uygulama şekillerinin farklı lokasyonlarda yetiştirilen şeker pancarının yaprak bor kapsamı, verim ve kalitesi üzerine etkisi. Selçuk Üni. Ziraat Fak. Dergisi 21(42) 25-35, 2007.

Durak, A., ve Ulubaş, G., Bor Gübrelemesinin Şeker Pancarında (Beta vulgaris L.) Verim Özellikleri Üzerine Etkisi. Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5(7): 745-749. 2017.

INTERNATIONAL
SYMPOSIUM ON BORON

17-19 APRIL 2019

Nevşehir-Türkiye



ODAKLI
GRUP MEDYA A.Ş.