

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

**FARKLI YÖNTEMLERLE BARYUM METABORAT ÜRETİMİ
VE
ÜRETİM SÜRECİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

A.EYMEN AKŞENER

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI YÖNTEMLERLE BARYUM METABORAT ÜRETİMİ VE
ÜRETİM SÜRECİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

A.EYMEN AKŞENER tarafından hazırlanan tez çalışması 30/ 01/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Emek DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2011-07-01-DOP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Günümüzde özellikle lazer uygulamalarında doğrusal olmayan optik kristaller çok önemli bir yer tutmakta ve baryum metaboratın β -formu, sahip olduğu özellikler dolayısıyla sıklıkla tercih edilmektedir. Ayrıca çeşitli endüstriyel ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesinde baryum metaborattan katkı maddesi olarak faydalanılmaktadır. Ancak ülkemizde baryum metaborat üretiminin yapılmadığı bilinmektedir.

Bu tez çalışmasında ilk defa yeni nesil üretim teknolojileri kullanılarak, ultrasonik ve mikrodalga yöntemler ile nano boyutlarda baryum metaborat üretimi gerçekleştirilmiş ve proses parametrelerinin üretim verimine olan etkileri aydınlatılmıştır. Elde edilen ürün kalsine edilerek toz halde β baryum metaborat elde edilmiştir. Ayrıca birbirinden farklı bor kaynakları kullanılarak, tek bir hammaddeye bağımlı kalmadan üretim yapılabilmesi de esas alınmıştır.

Eğitim hayatım boyunca öğrencisi olmaktan onur duyduğum, tecrübe ve engin bilgileriyle bana yol gösteren, her konuda ve her zaman desteklerini benden asla esirgememiş olan, ihtiyacımız olan araştırma ve çalışma imkanlarını sağlayıp, daima bağımsız düşünmeyi, problemleri ve olayları etraflıca sorgulamayı öğreten, kıymetli hocama; Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e en içten şükranlarımı ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

Doktora tezimin hazırlanma aşamasındaki desteklerinden dolayı, değerli hocalarım Prof. Dr. Mualla ÖNER ve Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasındaki yardımları için Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e çok teşekkür ederim.

Numunelerin analizlerinin yapılmasında bana yardımcı olan teknisyen Cem ÇAKMAK'a, Kim. Müh. Emrah ÖZKAN'a ve emeği geçen tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarına maddi destek sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan, doktora tezimin yazılmasında büyük pay sahibi, sevgili annem Güner AKŞENER, babam Hüseyin AKŞENER ve biricik kız kardeşim Sehil'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

Aralık, 2012

A. Eymen AKŞENER

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	x
KISALTMA LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xviii
ÖZET	xx
ABSTRACT	xxii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
BOR, BOR BİLEŞİKLERİ ve METAL BORATLAR.....	7
2. 1 Elementel Bor	7
2.2 Bor Bileşikleri.....	10
2.2.1 Bor Mineralleri	10
2.2.2 Borik Asit, Metaborik Asit, Bor Oksit	11
2.2.3 Sodyum Tetraborat Dekahidrat (Boraks Dekahidrat).....	14
2.2.4 Sodyum Metaborat Tetrahidrat	16
2.3 Sulu Borat Çözeltileri	18
2.3.1 Sulu Çözelti Ortamında Bazı Poliborat iyonlarının Dağılımı ve Etkileşimleri.....	22
2.4 Poliboratların Oluşumu ve Boratlı Bileşiklerin Sınıflandırılması.....	23
2.4.1 Boratlı Bileşikler.....	23
2.4.2 Ortoborat Piroborat ve Metaboratlar	26
2.4.2.1 Ortoboratlar (MBO_3 ve $\text{M}_3\text{B}_2\text{O}_6$).....	26

2.4.2.2 Piroboratlar ($M_2B_2O_5$)	27
2.4.2.3 Metaboratlar (MB_nO_{2n})	27
BÖLÜM 3	
BARYUM METABORAT , KULLANIM ALANLARI ve TEKNOLOJİK UYGULAMALARI	29
3.1 Baryum Boratlar ve Kullanım Alanları	29
3.2. Baryum Metaborat ve Teknolojik Uygulamaları	30
3.2.1 Laser ve Nonlineer Optik Kristaller	32
3.3 Baryum Metaboratın Kristal Yapı Özellikleri.....	32
BÖLÜM 4	
BARYUM METABORAT ÜRETİM METODLARI.....	36
4.1 BaB_2O_4 Üretimi ve Önceki Yıllarda Yapılmış Çalışmalar.....	36
4.1.1 $BaB_2O_4 \cdot nH_2O$ 'nun Sulu Çözeltilerden Çöktürülmesi	36
4.1.2 Alkoksitlerin Hidrolizi	39
4.1.3 Susuz Yüksek Sıcaklık Sentezi	39
4.1.4 Ergitme Metodu	41
BÖLÜM 5	
YENİ NESİL ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ	43
5.1 Ultrasonik Üretim Sistemleri ve Esasları.....	43
5.2 Mikrodalga Üretim Sistemleri	46
BÖLÜM 6	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	51
6.1 Hammaddeler ve Kimyasallar	51
6.1.1 Bor Bileşikleri.....	51
6.1.2 Baryum Kaynakları ve Diğer Kimyasallar	52
6.2 Enstrümental Analiz Cihazları	52
6.2.1 X-Işını Difraktometresi (XRD)	52
6.2.2 Diferansiyel Termal Analiz / Termogravimetri Cihazı (DTA / TG)...52	
6.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	53
6.2.4 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	53
6.3 Ekipmanlar	53
6.3.1 Ultrasonik Jeneratör ve Dönüştürücü.....	53
6.3.2 Etüv	54
6.3.3 Mikrodalga Fırın.....	54
6.3.4 Bilyalı Mekanik Öğütücü	54
6.3.5 Yüksek Sıcaklık Fırını	55
6.3.6 Laboratuar Malzemeleri	55
6.4 DeneySEL Yöntem.....	55
6.4.1 Ultrasonik Destekli Çöktürme Yöntemi	57
6.4.1.1 H_3BO_3 'den Ultrasonik Çöktürme Yöntemi ile BaB_2O_4 Üretimi58	

6.4.1.2 Boraks Dekahidrat'tan Ultrasonik Çöktürme Yöntemi ile BaB_2O_4 Üretimi.....	61
6.4.1.3 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dan Ultrasonik Çöktürme Yöntemi ile BaB_2O_4 Üretimi.....	63
6.4.2 Mekanik Karıştırmalı Çöktürme Metodu	65
6.4.3 Mikrodalga Üretim Metodu	66
6.4.3.1 H_3BO_3 'den Mikrodalga Üretim Yöntemi ile BaB_2O_4 Sentezi	66
6.4.3.2 Boraks Dekahidrat'tan Mikrodalga Üretim Yöntemi ile BaB_2O_4 Sentezi	66
6.4.3.3 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dan Mikrodalga Üretim Yöntemi ile BaB_2O_4 Sentezi	66
6.4.4 Katı Hal Sentez Yöntemi ile BaB_2O_4 Üretimi.....	67
6.5 Ürün Saflaştırma ve Verim Hesabı.....	67
6.6 Ürün Karakterizasyonu	68
6.7 Kristal Fazın β - Formuna Dönüşümü ve β - BaB_2O_4 Üretimi	69

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE TARTIŞMA	70
7.1 Ultrasonik Çöktürme Metodu ile Baryum Metaborat Üretimi	70
7.1.1 Ultrasonik Çöktürme Metodu ile Borik Asitten Baryum Metaborat Üretimi.....	70
7.1.1.1 Çözelti pH'sının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	70
7.1.1.2 Reaksiyon Sıcaklığının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	74
7.1.1.3 Reaksiyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	79
7.1.1.4 Kristalizasyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	83
7.1.1.5 Reaktanların Molar Oranının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	87
7.1.1.6 Borik Asit ile BaB_2O_4 Üretiminin Ultrasonik Sürekli Sisteme Adaptasyonu	91
7.1.1.7 H_3BO_3 'den Üretilen BaB_2O_4 'ün Karakterizasyonu ve β -Formuna Dönüşümü.....	95
7.1.2 Ultrasonik Çöktürme Metodu ile BDH' tan Baryum Metaborat Üretimi.....	101
7.1.2.1 Çözelti pH'sının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	101
7.1.2.2 Reaksiyon Sıcaklığının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	105
7.1.2.3 Reaksiyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	110
7.1.2.4 Kristalizasyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	114

7.1.2.5 Reaktanların Molar Oranının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	117
7.1.2.6 BDH ile BaB_2O_4 Üretiminin Ultrasonik Sürekli Sisteme Adaptasyonu	121
7.1.2.7 BDH'dan Üretilen BaB_2O_4 'ün Karakterizasyonu ve β -Formuna Dönüşümü.....	124
7.1.3 Ultrasonik Çöktürme Metodu ile $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ 'dan Baryum Metaborat Üretimi	131
7.1.3.1 Çözelti pH'sının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	131
7.1.3.2 Reaksiyon Sıcaklığının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	135
7.1.3.3 Reaksiyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	140
7.1.3.4 Kristalizasyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	143
7.1.3.5 Reaktanların Molar Oranının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	148
7.1.3.6 SMT ile BaB_2O_4 Üretiminin Ultrasonik Sürekli Sisteme Adaptasyonu	152
7.1.3.7 SMT'den Üretilen BaB_2O_4 'ün Karakterizasyonu ve β -Formuna Dönüşümü.....	156
7.2 Mekanik Karıştırılmalı Çöktürme Metodu ile Baryum Metaborat Üretimi.....	163
7.3 Mikrodalga Destekli Yöntem İle Baryum Metaborat Üretimi.....	172
7.3.1 Mikrodalga Destekli Yöntem ile H_3BO_3 'den Baryum Metaborat Üretimi.....	172
7.3.2 Mikrodalga Destekli Yöntem İle BDH'dan Baryum Metaborat Üretimi.....	189
7.3.3 Mikrodalga Destekli Yöntem ile SMT'den Baryum Metaborat Üretimi.....	205
7.4 Katı Hal Sentez Yöntemiyle Baryum Metaborat Üretimi.....	219

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER	224
KAYNAKLAR	228
ÖZGEÇMİŞ.....	239

SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
Θ	Teta açısı

KISALTMA LİSTESİ

BBO	Beta Baryum Metaborat (β - BaB_2O_4)
BDH	Boraks Dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
BK	Bor Kaynağı
BKD	Baryum Klorür Dihidrat ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
DTG/TG	Differential Thermogravimetric / Thermogravimetric
EUV	Extrem Ultraviolet
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HTS	High Temperature Solution Growth
KS	Kristallenme Süresi
SEM	Scanning Electron Microscope
SMT	Sodyum Metaborat Tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
TSSG	Top Seeded Solution Growth
UV	Ultraviolet
XRD	X-Ray Diffraction Analysis

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	$B_2O_3 - H_2O$ sisteminin çözünürlük diyagramı12
Şekil 2. 2	Ortoborik asitin yapısı13
Şekil 2. 3	Düzlemsel planda camsı B_2O_314
Şekil 2. 4	$[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ iyonunun yapısı15
Şekil 2. 5	25 °C' deki $Na_2O - B_2O_3$ sistemi16
Şekil 2. 6	Hidrate boratların sıcaklığa bağlı çözünürlükleri18
Şekil 2. 7	Sulu çözelti ortamında pH ve bor fraksiyona bağlı bor iyonlarının dağılımı 20
Şekil 2. 8	$[B_{10}O_{12}(OH)_8]^{-2}$ poliborat iyonunun en muhtemel yapısal gösterimi.....21
Şekil 2. 9	Sulu ortamda bulunan borat iyonlarının yapısal konfigürasyonları.....21
Şekil 2. 10	Sodyum borat çözeltilerindeki poliborat iyonları22
Şekil 2. 11	Çift katmanlı $BaNaSc(BO_3)_2$ yapısı26
Şekil 2. 12	$Fe_2B_2O_5$ kristal yapısı27
Şekil 2. 13	Çeşitli metaborat formları.28
Şekil 3. 1	α ve β - BaB_2O_4 'ün kristal yapıları33
Şekil 3. 2	β - BaB_2O_4 birim hücre yapısı ve $(B_3O_6)^{-3}$ halkalarının yapıdaki yerleşimi34
Şekil 3. 3	Borat kristallerindeki yapısal birimler35
Şekil 4. 1	30°C'deki $BaO-B_2O_3-H_2O$ sistemi37
Şekil 5. 1	Ses dalgası spektrumu44
Şekil 5. 2	Akustik kavitasyon balonlarının oluşumu ve çöküşü45
Şekil 5. 3	Elektro manyetik spektrum46
Şekil 5. 4	Mikrodalgayı oluşturan elektrik ve magnetik alan bileşenleri47
Şekil 5. 5	Etanole ait mikrodalga ve yağ banyosuda elde edilen veriler.48
Şekil 5. 6	Mikrodalga'nın sulu çözeltilerdeki reaksiyonlar üzerindeki etkisi.....49
Şekil 5. 7	3ml suyun 300W mikrodalga güç altında zamana karşı sıcaklık ve basınç..... eğrileri.....50
Şekil 6. 1	Ultrasonik düzenek.....54
Şekil 6. 2	Mekanik öğütücü55
Şekil 6. 3	Ultrasonik destekli çöktürme deney düzeneği57
Şekil 6. 4	H_3BO_3 kullanılan ultrasonik destekli sürekli üretim sistemi61
Şekil 6. 5	BDH kullanılan ultrasonik destekli sürekli üretim sistemi.....63
Şekil 6. 6	SMT kullanılan ultrasonik destekli sürekli üretim sistemi.....65
Şekil 6. 7	Yıkama sayısına bağlı olarak kaybolan madde miktarı.....68
Şekil 7. 1	pH 10 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)71
Şekil 7. 2	pH 11 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)71

Şekil 7. 3	pH 12,5 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	72
Şekil 7. 4	pH 13 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	72
Şekil 7. 5	Üretim veriminin pH'a bağlı değişimi (BK: H_3BO_3)	73
Şekil 7. 6	35 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	74
Şekil 7. 7	45 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	76
Şekil 7. 8	50 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	76
Şekil 7. 9	65 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	77
Şekil 7. 10	80 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	77
Şekil 7. 11	90 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	77
Şekil 7. 12	95 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	78
Şekil 7. 13	Reaksiyon sıcaklığının üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: H_3BO_3)	78
Şekil 7. 14	Reaksiyon süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: H_3BO_3)	80
Şekil 7. 15	5 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	80
Şekil 7. 16	10 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	81
Şekil 7. 17	15 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	82
Şekil 7. 18	20 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	82
Şekil 7. 19	25 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	82
Şekil 7. 20	1sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	84
Şekil 7. 21	2 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	84
Şekil 7. 22	Kristallenme süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: H_3BO_3)	85
Şekil 7. 23	3sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	86
Şekil 7. 24	4sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	86
Şekil 7. 25	5sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	86
Şekil 7. 26	16sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	87
Şekil 7. 27	H_3BO_3 :BKD molar oranının üretim verimi üzerindeki etkisi	88
Şekil 7. 28	2,5:1 H_3BO_3 :BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	88
Şekil 7. 29	3:1 H_3BO_3 :BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	89
Şekil 7. 30	3,5:1 H_3BO_3 :BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	90
Şekil 7. 31	4:1 H_3BO_3 :BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	90
Şekil 7. 32	Sürekli sistemde elde edilmiş üretim verimleri (BK: H_3BO_3)	92
Şekil 7. 33	2:1 molar oranı ile geri beslemesiz sürekli sistemde elde edilen ürünün..... XRD paterni (BK: H_3BO_3)	92
Şekil 7. 34	3:1 molar oranı ile geri beslemesiz sürekli sistemde elde edilen ürünün..... XRD paterni (BK: H_3BO_3)	93
Şekil 7. 35	3:1 molar oranı ile %20 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	94
Şekil 7. 36	3:1 molar oranı ile %40 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)	94
Şekil 7. 37	D142 kodlu üretime ait TG/DTG analiz sonucu	96
Şekil 7. 38	D142 ürününün 340°C'de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni ..	97
Şekil 7. 39	D142 ürününün 490°C'de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni ..	97
Şekil 7. 40	D142 ürününün 630°C'de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni ..	98
Şekil 7. 41	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D142 numunesinin FTIR sonucu.....	99
Şekil 7. 42	D142 numunesinin SEM görüntüsü	100
Şekil 7. 43	pH 9,5 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)	102
Şekil 7. 44	pH 10 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)	102

Şekil 7. 45	pH 11 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	102
Şekil 7. 46	pH 12,5 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	103
Şekil 7. 47	pH 13 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	103
Şekil 7. 48	Üretim veriminin pH'a bağlı değişimi (BK: BDH).....	104
Şekil 7. 49	35 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	105
Şekil 7. 50	45 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	107
Şekil 7. 51	50 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	107
Şekil 7. 52	65 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	108
Şekil 7. 53	80 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	108
Şekil 7. 54	90 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	108
Şekil 7. 55	95 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	109
Şekil 7. 56	Reaksiyon sıcaklığının üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: BDH).....	109
Şekil 7. 57	Reaksiyon süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: BDH)	111
Şekil 7. 58	5 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)	111
Şekil 7. 59	10 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)	112
Şekil 7. 60	15 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)	113
Şekil 7. 61	20 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)	113
Şekil 7. 62	25 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)	113
Şekil 7. 63	1sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	115
Şekil 7. 64	2sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH).....	115
Şekil 7. 65	Kristallendirme süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: BDH)	116
Şekil 7. 66	5 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)	117
Şekil 7. 67	16 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)	117
Şekil 7. 68	BDH: BKD molar oranının üretim verimine etkisi	118
Şekil 7. 69	1,25:2 BDH: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	119
Şekil 7. 70	1,5:2 BDH:BaCl ₂ molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	120
Şekil 7. 71	1,75:2 BDH: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	121
Şekil 7. 72	1:1 BDH: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	121
Şekil 7. 73	1,5:2 molar oranı ile geri beslemesiz sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)	123
Şekil 7. 74	Sürekli sistemde elde edilmiş üretim verimleri (BK: BDH)	123
Şekil 7. 75	1,5:2 BDH:BKD molar oranı ile %20 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürününün XRD paterni (BK: BDH)	124
Şekil 7. 76	1,5:2 BDH:BKD molar oranı ile %40 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürününün XRD paterni (BK: BDH)	124
Şekil 7. 77	D146 kodlu üretime ait TG/DTG analiz sonucu	126
Şekil 7. 78	D146ürününün 250°C'de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni .	127
Şekil 7. 79	D146ürününün 650°C'de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni .	127
Şekil 7. 80	D146ürününün 750°C'de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni .	128
Şekil 7. 81	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D146 numunesinin FTIR sonucu.....	129
Şekil 7. 82	D146 numunesinin SEM analizi.....	130
Şekil 7. 83	pH 9,5 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	132
Şekil 7. 84	pH 10 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	132
Şekil 7. 85	pH 11 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	132
Şekil 7. 86	pH 12,5 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	133
Şekil 7. 87	pH 13 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	133

Şekil 7. 88	Üretim veriminin pH'a bağlı değişimi (BK: SMT)	134
Şekil 7. 89	35 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	135
Şekil 7. 90	45 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	137
Şekil 7. 91	50 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	137
Şekil 7. 92	65 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	138
Şekil 7. 93	80 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	138
Şekil 7. 94	90 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	138
Şekil 7. 95	95 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT).....	139
Şekil 7. 96	Reaksiyon sıcaklığının üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: SMT).....	139
Şekil 7. 97	Reaksiyon süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: SMT)	141
Şekil 7. 98	5 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	142
Şekil 7. 99	10 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	142
Şekil 7. 100	15 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	142
Şekil 7. 101	20 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	143
Şekil 7. 102	25 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	143
Şekil 7. 103	1sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	145
Şekil 7. 104	2sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	145
Şekil 7. 105	Kristallenme süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: SMT	146
Şekil 7. 106	4sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	147
Şekil 7. 107	5sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	147
Şekil 7. 108	16sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	147
Şekil 7. 109	SMT: BKD molar oranının üretim verimine etkisi	149
Şekil 7. 110	2,5:1 SMT: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	150
Şekil 7. 111	3:1 SMT: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	150
Şekil 7. 112	3,5:1 SMT: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	151
Şekil 7. 113	4:1 SMT: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni	152
Şekil 7. 114	3:1 molar oranı ile geri beslemesiz sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)	154
Şekil 7. 115	SMT kullanılan sürekli sistemde elde edilen ürünün üretim verimleri	154
Şekil 7. 116	3:1 SMT: BKD molar oranı ile %20 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürününün XRD paterni (BK: SMT)	155
Şekil 7. 117	3:1 SMT: BKD molar oranı ile %40 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürününün XRD paterni (BK: SMT)	155
Şekil 7. 118	D156 kodlu üretime ait TG/DTG analiz sonucu	157
Şekil 7. 119	250 °C'de kalsine edilen D156'nın XRD paterni	158
Şekil 7. 120	450 °C'de kalsine edilen D156'nın XRD paterni	159
Şekil 7. 121	650 °C'de kalsine edilen D156'nın XRD paterni	159
Şekil 7. 122	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D156 numunesinin FTIR sonucu.....	160
Şekil 7. 123	D156 kodlu numunenin SEM görüntüsü	161
Şekil 7. 124	Reaksiyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: H ₃ BO ₃)	163
Şekil 7. 125	Reaksiyon sıcaklığı ve üretim verimi arasındaki ilişki.....	164
Şekil 7. 126	Kristalizasyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: H ₃ BO ₃)	165
Şekil 7. 127	Reaksiyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: BDH).....	167
Şekil 7. 128	Kristallenme süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: BDH)	168
Şekil 7. 129	Reaksiyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: SMT).....	169
Şekil 7. 130	Reaksiyon sıcaklığı ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: SMT).....	170

Şekil 7. 131 Mekanik Karıştırma ile 80 °C'de 5dk sürede elde edilen ürünlerin XRD paternleri.....	171
Şekil 7. 132 Mikrodalga reak. sonrası yıkanan num.'nin kurutma eğrisi (BK:H ₃ BO ₃) ...	173
Şekil 7. 133 270W ve 1dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	173
Şekil 7. 134 270W ve 2dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	174
Şekil 7. 135 270W ve 3dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	174
Şekil 7. 136 270W'lık güçte reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK:H ₃ BO ₃) ...	175
Şekil 7. 137 270W ve 4dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	176
Şekil 7. 138 270W ve 5dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	176
Şekil 7. 139 360W'lık güçte reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK:H ₃ BO ₃) ...	177
Şekil 7. 140 360W ve 1dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	178
Şekil 7. 141 360W ve 3dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	178
Şekil 7. 142 360W ve 4 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	179
Şekil 7. 143 360W ve 5 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	179
Şekil 7. 144 600W güçte reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK:H ₃ BO ₃)	180
Şekil 7. 145 600W ve 1 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	181
Şekil 7. 146 600W ve 2 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	181
Şekil 7. 147 600W ve 3 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H ₃ BO ₃)	182
Şekil 7. 148 D312 kodlu numunenin termogravimetrik analiz sonucu.....	183
Şekil 7. 149 110 °C'de kalsine edilen D312'nin XRD paterni	184
Şekil 7. 150 300 °C'de kalsine edilen D312'nin XRD paterni	185
Şekil 7. 151 470 °C'de kalsine edilen D312'nin XRD paterni	185
Şekil 7. 152 630 °C'de kalsine edilen D312'nin XRD paterni	185
Şekil 7. 153 750 °C'de kalsine edilen D312'nin XRD paterni	186
Şekil 7. 154 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D312 numunesinin FTIR sonucu.....	187
Şekil 7. 155 D312 kodlu numunenin SEM görüntüsü	188
Şekil 7. 156 Mikrodalga reak. sonrası yıkanan num.'nin kurutma eğrisi (BK:BDH)	190
Şekil 7. 157 270W ve 5dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)	190
Şekil 7. 158 270W ve 8dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)	191
Şekil 7. 159 270W ve 10 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)	191
Şekil 7. 160 270W'da reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: BDH)	192
Şekil 7. 161 360W'da reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: BDH)	193
Şekil 7. 162 360W ve 3dk'da elde edilen numunenin XRD paterni(BK: BDH)	194
Şekil 7. 163 360W ve 4dk'da elde edilen numunenin XRD paterni(BK: BDH)	194
Şekil 7. 164 360W ve 5dk'da elde edilen numunenin XRD paterni(BK: BDH)	195
Şekil 7. 165 360W ve 8dk'da elde edilen numunenin XRD paterni(BK: BDH)	195
Şekil 7. 166 600W'da farklı reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: BDH)	196
Şekil 7. 167 600W ve 1 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)	197
Şekil 7. 168 600W ve 2 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)	197
Şekil 7. 169 600W ve 3 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)	198
Şekil 7. 170 600W ve 5 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)	198
Şekil 7. 171 D314 kodlu numunenin termogravimetrik analiz sonucu.....	199
Şekil 7. 172 265 °C'de kalsine edilen D314'ün XRD paterni	201
Şekil 7. 173 458 °C'de kalsine edilen D314'ün XRD paterni	201
Şekil 7. 174 620 °C'de kalsine edilen D314'ün XRD paterni	202
Şekil 7. 175 750 °C'de kalsine edilen D314'ün XRD paterni	202

Şekil 7. 176 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D314 numunesinin FTIR sonucu.....	203
Şekil 7. 177 D314 kodlu ürünün SEM görüntüsü.....	204
Şekil 7. 178 Mikroalga reak.sonrası yıkanan num.'nin kurutma eğrisi (BK: SMT)	206
Şekil 7. 179 270W ve 5dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT).....	206
Şekil 7. 180 270W ve 8dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT).....	207
Şekil 7. 181 270W ve 10dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT).....	207
Şekil 7. 182 270W'da reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: SMT)	208
Şekil 7. 183 360W'da reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: SMT).....	209
Şekil 7. 184 360W ve 3dk'da elde edilen numunenin XRD paterni(BK: SMT).....	210
Şekil 7. 185 360W ve 5dk'da elde edilen numunenin XRD paterni(BK: SMT).....	210
Şekil 7. 186 360W ve 8dk'da elde edilen numunenin XRD paterni(BK: SMT).....	210
Şekil 7. 187 600W'da reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: SMT).....	211
Şekil 7. 188 600W ve 1 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT)	211
Şekil 7. 189 600W ve 2 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT)	212
Şekil 7. 190 600W ve 3 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT)	212
Şekil 7. 191 D313 kodlu numunenin termogravimetrik analiz sonucu.....	213
Şekil 7. 192 293 °C'de kalsine edilen D313'ün ürünün XRD paterni.....	215
Şekil 7. 193 470 °C'de kalsine edilen D313'ün ürünün XRD paterni.....	215
Şekil 7. 194 630 °C'de kalsine edilen D313'ün ürünün XRD paterni.....	216
Şekil 7. 195 750 °C'de kalsine edilen D313'ün ürünün XRD paterni.....	216
Şekil 7. 196 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D313 numunesinin FTIR sonucu.....	217
Şekil 7. 197 D313 kodlu ürünün SEM görüntüsü (x5000 büyütme)	218
Şekil 7. 198 900 °C'de 30dk sonunda elde edilen ürünün XRD paterni	220
Şekil 7. 199 900 °C'de 60dk sonunda elde edilen ürünün XRD paterni	220
Şekil 7. 200 900 °C'de 120dk sonunda elde edilen ürünün XRD paterni	220
Şekil 7. 201 1100 °C'de 30dk sonunda elde edilen ürünün XRD paterni	222
Şekil 7. 202 1100 °C'de 60dk sonunda elde edilen ürünün XRD paterni	222
Şekil 7. 203 1100 °C'de 120dk sonunda elde edilen ürünün XRD paterni	222
Şekil 7. 204 1100 °C'de 30dk sonunda elde edilen ürünün SEM görüntüsü.....	223

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Bor elementine ait genel özellikler.....8
Çizelge 2. 2	Bor elementinin nükleer özellikleri9
Çizelge 2. 3	Ticari değeri olan borat mineralleri.....10
Çizelge 2. 4	Çeşitli bor bileşiklerinin konsatrasyona bağlı pH değişimleri.....17
Çizelge 2. 5	Borat Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....24
Çizelge 2. 6	BO ₃ koordinasyon gruplarına göre borat yapılarının sınıflandırılması26
Çizelge 3. 1	BBO kristalinin optik ve nonlinear optik özellik tablosu31
Çizelge 5. 1	Spesifik sıcaklıklarda farklı hacimlerdeki suyun sıcaklığa göre basınçlardaki değişimi.....50
Çizelge 6. 1	Kullanılan bor bileşikleri, formül ve bileşimleri.....51
Çizelge 6. 2	Kullanılan kimyasallara ait üretici firma ve safiyet bilgileri52
Çizelge 6. 3	Uygulanan yöntemlere göre borat ve baryum bileşikleri56
Çizelge 7. 1	Farklı pH'larda elde edilen ürünlerin kristal fazları (BK: H ₃ BO ₃)73
Çizelge 7. 2	Farklı reak.sıcaklıklarında elde edilmiş ürünlerin kris. fazları(BK:H ₃ BO ₃) 75
Çizelge 7. 3	Farklı reak.sürelerinde elde edilmiş ürünlerin kris. fazları (BK: H ₃ BO ₃)...79
Çizelge 7. 4	Farklı KS'de elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: H ₃ BO ₃).....83
Çizelge 7. 5	Farklı molar oranda elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: H ₃ BO ₃)87
Çizelge 7. 6	Sürekli sistemde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları ve reaksiyon..... şartları (BK:H ₃ BO ₃).....91
Çizelge 7. 7	D142 kodlu üretimin optimum reaksiyon parametreleri95
Çizelge 7. 8	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D142'nin kristal fazları96
Çizelge 7. 9	Farklı pH'larda elde edilen ürünlerin kristal fazları (BK: BDH)104
Çizelge 7. 10	Farklı reak.sıcaklıklarında elde edilmiş ürünlerin kris. fazları(BK:BDH).106
Çizelge 7. 11	Farklı reak.sürelerinde elde edilmiş ürünlerin kris. fazları (BK: BDH) ...110
Çizelge 7. 12	Farklı KS'de elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: BDH)114
Çizelge 7. 13	Farklı molar oranda elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: BDH).....118
Çizelge 7. 14	Sürekli sistemde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları ve reaksiyon..... şartları (BK:BDH).....122
Çizelge 7. 15	D146 kodlu üretimin optimum reaksiyon parametreleri125
Çizelge 7. 16	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D146'nın kristal fazları126
Çizelge 7. 17	Farklı pH'larda elde edilen ürünlerin kristal fazları (BK: SMT)134
Çizelge 7. 18	Farklı reak.sıcaklıklarında elde edilmiş ürünlerin kris. fazları(BK:SMT).136
Çizelge 7. 19	Farklı reak.sürelerinde elde edilmiş ürünlerin kris. fazları (BK: SMT) ...140
Çizelge 7. 20	Farklı KS'de elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: SMT)144
Çizelge 7. 21	Farklı molar oranda elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: SMT).....148

Çizelge 7. 22	Sürekli sistemde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları ve reaksiyon..... şartları (BK:SMT).....	153
Çizelge 7. 23	D156 kodlu üretimin optimum reaksiyon parametreleri	156
Çizelge 7. 24	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D156'nın kristal fazları	157
Çizelge 7. 25	Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları	164
Çizelge 7. 26	Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş ürünlerin kris. fazları(BK:H ₃ BO ₃)	165
Çizelge 7. 27	Farklı sürelerde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları(BK: H ₃ BO ₃)	166
Çizelge 7. 28	Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş ürünlerin kristal fazları(BK: BDH)	167
Çizelge 7. 29	Farklı KS'de elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: BDH)	168
Çizelge 7. 30	Farklı sürelerde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: SMT)	169
Çizelge 7. 31	270W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları	175
Çizelge 7. 32	360W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları	175
Çizelge 7. 33	600W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları	180
Çizelge 7. 34	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D312'nin kristal fazları	183
Çizelge 7. 35	270W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları	192
Çizelge 7. 36	360W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları	193
Çizelge 7. 37	600W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları	196
Çizelge 7. 38	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D314'ün kristal fazları	200
Çizelge 7. 39	270W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları	208
Çizelge 7. 40	360W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları	209
Çizelge 7. 41	600W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları	211
Çizelge 7. 42	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D313'ün kristal fazları	214
Çizelge 7. 43	900 °C'de farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal fazları	219
Çizelge 7. 44	1100 °C'de farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal fazları.....	221

**FARKLI YÖNTEMLERLE BARYUM METABORAT ÜRETİMİ
VE
ÜRETİM SÜRECİNE ETKİ EDEN FAKTÖRLERİN İNCELENMESİ**

A.Eymen AKŞENER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Ticari boratlar arasında bulunan baryum metaborat ($BaO \cdot B_2O_3$ / BaB_2O_4) boyalarda, plastik, tekstil, kauçuk, yapıştırıcı sanayinde ve ahşap ürünlerin korunmasında çok kullanılan bir katkı maddesidir, ancak henüz ülkemizde üretimi mevcut değildir. Baryum metaboratın düşük sıcaklık formu olan β - BaB_2O_4 kristali mükemmel özelliklere sahip doğrusal olmayan optik bir kristaldir (Nonlinear Optical Crystal).

Bu tez çalışmasında baryum metaborat'ın verimli ve hızlı bir yöntemle üretilmesini sağlayacak tekniğin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla; baryum metaborat üretiminde ilk defa uygulanan yeni nesil üretim sistemlerinden biri olan ultrasonik ses dalgaları kullanılmıştır. Bor kaynağı olarak boraks dekahidrat, borik asit ve sodyum metaborat tetrahidrat ile hazırlanmış sulu çözeltilerde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, kristallenme süresi, reaktanların molar oran ve pH değerlerinin reaksiyon verimine ve kristal oluşumuna olan etkisi incelenmiştir. Reaksiyon parametreleri belirlenerek, tek kristal büyütmesinde başlangıç malzemesi olarak kullanılabilen nano yapılı β -baryum metaborat tozunun üretimi gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel uygulamaya adapte edilebilecek sürekli üretim sistemi de laboratuvar ölçeğinde geliştirilmiştir.

Alternatif olarak, baryum metaborat üretiminde mikrodalga sentez yöntemi bu tez çalışmasında yine ilk defa olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Mikrodalga güç

seviyelerine ve zamana göre farklı bor kaynaklarıyla yapılan deneylerde üretim verimindeki değişimler aydınlatılmıştır. Ayrıca borik asit ve baryum karbonatın kullanıldığı katı hal sentez yöntemi de incelenerek üretim parametreleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Baryum metaborat, ultrasonik üretim yöntemi, mikrodalga üretim yöntemi, katı hal sentezi.

ABSTRACT

PRODUCTION OF BARIUM METABORATE BY APPLICATION OF DIFFERENT METHODS AND STUDY OF THE FACTORS INFLUENCING THE PRODUCTION PROCESS

A.Eymen AKŞENER

Department of Chemical Engineering

Ph. D. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Barium metaborate ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ / BaB_2O_4) is a very frequently used ingredient that using for dyes, plastics, textile, rubber, glue industry and protection of wood materials, but not producing in our country yet. β -barium metaborate crystal is a non-linear optical crystal which has perfect properties.

In this thesis, practicing for improving the technic that producing barium metaborate, with fast and efficient process. For this aim, using ultrasonic waves which are one of the new-generation production system for producing barium metaborate for the first time. Borax decahydrate, boric acid and sodium metaborate tetrahydrate are chosen as boron source. The effect of reaction temperature, reaction time, crystallization time, molar ratio of reactants and pH values for the reaction yield and crystal formation, are examined. The reaction parameters are determined and the powder of nano-sized β -barium metaborate is produced which can use as starting material in single crystal growth process. Continuous production system is improved in laboratory scale which can be adapted to industrial application.

As alternative, microwave synthesis are examined comprehensively for the first time for producing barium metaborate in this thesis. The variation of production efficiency is enlightened by making experiments which are studied with different boron sources

according to level of microwave power and time. Also production parameters are determined with examination of solid phase synthesis method by using boric acid and barium carbonate.

Key words: Barium metaborate, ultrasound production methode, microwave production methode, solid phase synthesis.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye; % 70,3 'lük (B_2O_3) pay ile sıralamada en yakın takipçisi olan ABD'nin %6,5'lik payı göz önüne alındığında büyük farkla birinci sırada olmasının yanı sıra, ülkemizdeki bor kaynaklarında, son ürünlerin karakterlerini olumsuz yönde etkileyen ve istenmeyen safsızlık oranının çok düşük olması ve yüksek miktarda B_2O_3 içermesi nedeniyle Türkiye dünya bor piyasasında çok daha avantajlı bir konumdadır. Türkiye dünyanın en büyük bor rezervine sahip ülkesi olmasına rağmen, bor bileşikleri üretimi konusunda hak ettiği yeri alamamaktadır. 230'dan fazla bor türevi bileşik yaklaşık 4000 malzemede kullanılmasına rağmen ülkemiz sadece ana hammadde tedarikçisi konumundadır. Bor cevherinin kendi ülkemizde olmasından dolayı, üretilecek ve geliştirilecek her bir teknolojik bor ürününün ülkemiz için maliyeti oldukça düşük olacaktır. Türk kimya sanayisinin özellikle farklı bor bileşiklerinin üretimi üzerinde çalışması, ve gerekli teknolojileri geliştirerek dünya piyasasında bor teknolojisinde söz sahibi olması gerekmektedir.

Türkiye, sahip olduğu bor cevheri zenginliğini, katma değeri yüksek ürünlere dönüştürmeli ve bu konuda yeni teknolojiler geliştirmesine öncelik verilmelidir. Dolayısıyla, ülkemiz bu stratejik öneme sahip bor kaynaklarını en verimli şekilde kullanarak yeni teknolojiler geliştirip ve bunu takiben katma değeri yüksek ürünlerin üretimini gerçekleştirerek her geçen gün büyüyen ve önemi artan bor pazarında, uluslararası bor piyasasını yönlendiren lider ülkeler arasında en kısa sürede yerini almalıdır.

Boyalara katıldığında, yanmaya, renk atmasına ve renk değişimine, sürtünme dolayısıyla aşınmaya, bakteri ve mantarlara karşı dayanım özelliklerini arttıran baryum metaborat, ayrıca biyolojik sistemlerde enzim engelleyici ve çok iyi bir korozyon önleyicidir. Baryum metaborat dış cephe uygulamalarında boyanın renginin solması ve tozumasını geciktirerek boyalara dayanıklılık kazandırmaktadır ve yüzeyleri kaplayan boyaların UV ışınlarına karşı dayanımını arttırmaktadır. Aynı amaçla plastik malzemeler için de katkı maddesi olarak kullanım alanı vardır. Tekstil, ahşap ve plastik sanayisinde, malzemelere yanmazlık özelliği vermek için kullanılabilir.

Baryum metaborat üretiminde kullanılagelen dört temel yöntem mevcuttur. Bunlar sırasıyla; kristal hidrat formunda sulu çözeltilerden çöktürme ve takiben dehidratasyon, alkoksitlerin hidrolizi, susuz yüksek sıcaklık sentezi, ergitme metodudur.

Özellikle son yıllarda laser teknolojisine gelişimine bağlı olarak değerlendirmeye alınan son iki yöntem, tek kristal büyütme işlemiyle entegre bir şekilde yapılabilen, ancak özel metodlar gerektirdiğinden, uygulanması güç olmaktadır. Bu dört temel yöntem haricinde birde Baritin ($BaSO_4$) önce karbon (C) ile baryum sülfüre (BaS) indirgenmesi ve takiben boraks dekahidrat ile reaksiyona sokularak, baryum metaboratın üretilebildiği bir yöntem de mevcuttur. Ancak nihai ürün içine geçen safsızlıklar nedeniyle son yıllarda kullanımı fazla tercih edilmemektedir.

Bu amaçla, bir çok sanayi dalında kullanılan ve ticari değeri olan 'Baryum Metaborat' bileşiğinin dünyada belli başlı bir kaç ülke dışında herhangi bir üretiminin yapılmadığı göz önüne alındığında, ekonomik ve ılımlı proseslerle dünya piyasasında rekabet edebilecek kalite ve fiyatta baryum metaborat üretim teknolojilerinin yeni yöntemlerle oluşturulması ve bu yeni yöntemlerin daha ileri aşamalarda sanayi tesisi olarak geliştirilmesi, hem bilimsel olarak hem de ülkemizin bor ürünleri yelpazesi açısından ayrıca bir ihraç kalemi olarak yer alması, bu alandaki araştırmaların artırılması ile mümkün olacaktır. Ayrıca konu ile ilgili yayınlanmış çalışmalar kapsamında yapılan literatür taramasında karşılaşılmayan, yazılan bu tezde kullanılmış ve geliştirilmiş olan ultrasonik ses dalgaları kullanılarak nano boyutlarda baryum metaborat üretiminin gerçekleştirilmiş olması, bor üretim teknolojilerinin geliştirilmesi adına ülkemizin bilimsel arenada güçlenmesine katkıda bulunacaktır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında baryum metaboratın, sulu çözeltilerde ultrasonik ses dalgalarının kullanıldığı çöktürme metodu, mikrodalga ve katı hal sentez yöntemleri ile üretimi incelenmiş ve üretim parametreleri belirlenerek sentez mekanizması aydınlatılması hedeflenmiştir. Bahsedilen üretim yöntemleriyle karşılaştırmak amacıyla, mekanik karıştırmalı çöktürme metodunun kullanıldığı paralel deneyler yapılarak, ultrasonik ses dalgalarıyla yapılan üretimin avantajları gösterilmiştir.

Birden çok bor kaynağının kullanılabildiği farklı üretim yöntemlerinin geliştirilmesinin amaçlandığı bu tez çalışması; sulu çözeltilerde ultrasonik ses dalgalarının kullanıldığı çöktürme metodu, mikro dalga üretim yöntemi ve katı hal sentezi olmak üzere 3 ana bölüm altında incelenmiştir. Baryum metaborat üretimi için yapılan çalışmalarda, farklı yöntemler ve farklı hammadde kullanılması, baryum metaborat üretiminin tek bir hammaddeye ve yöneme bağımlı olmasını önlemekte ve alternatif yöntemlerle üretimin mümkün olduğunca sürekli olmasına olanak vermektedir.

Çalışmanın ilk bölümünde; ultrasonik prop ile yapılacak üretimin karakterize edilebilmesi için; bor kaynağı olarak boraks dekahidrat, borik asit ve sodyum metaborat tetrahidrat, baryum kaynağı olarak da baryum klorür dihidrat seçilerek, NaOH 'ın ortamda çöktürücü ajan olarak bulunduğu deneyler yapılmış ve reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, ortam pH'ı, kristalizasyon süresi ve reaksiyona giren bileşenlerin molar oranlarının üretim sürecine ve verime olan etkilerinin belirlenebilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca mekanik karıştırma kullanıldığı paralel deneyler yapılarak, belirlenen parametreler altında elde edilen verimlerin mukayese edilmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında, baryum metaborat üretiminde kullanılmak üzere, boraks dekahidrat, borik asit ve sodyum metaborat tetrahidratın bor kaynağı olarak seçildiği, baryum kaynağı olarak da baryum klorür dihidrat kullanılan, farklı güç seviyeleri ve sürelerde mikrodalga üretim teknikleri geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemlere ait üretim parametreleri belirlenmiş ve en yüksek verim elde edilmesi hedeflenmiştir.

Son bölümde ise, baryum karbonat ve borik asitin başlangıç maddesi olarak kullanıldığı katı hal üretiminde farklı sıcaklık ve süre değerlerinde çalışmalar yapılarak, optimum reaksiyon parametreleri belirlenmiş ve üretim mekanizması aydınlatılmıştır.

1.3 Hipotez

Tez çalışması sonunda, şimdiye kadar baryum metaborat üretiminde hiç yararlanılmamış olan ultrasonik ses dalgalarının kullanıldığı üretim metodu geliştirilerek, optimum reaksiyon parametreleri belirlenmiş ve nano boyutlarda baryum metaborat üretimi için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Ultrasonik ses dalgalarının kullanıldığı çöktürme reaksiyonlarında, boraks dekahidrat, borik asit ve sodyum metaborat tetrahidrat olmak üzere farklı kompozisyonlardaki bor bileşikleri kullanılmış ve reaksiyon mekanizmaları kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca bu tez çalışmasında yapılmış olan deneylerden elde edilen veriler ışığında, sanayi uygulamalarına adapte edilmek üzere ilk defa bu tez çalışmasında uygulamaya alınan baryum metaborat üretiminde ultrasonik ses dalgalarıyla desteklenen sürekli üretim sisteminin tasarımı başarıyla gerçekleştirilmiştir. Çeşitli reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, ortam pH'ı, kristalizasyon süresi ve molar oranlarda yapılan çalışmalar neticesinde, ulaşılan en yüksek üretim verimi göz önüne alındığında optimum üretim parametrelerinin her üç farklı bor kaynağının kullanıldığı reaksiyon mekanizması için de seçilen reaksiyon denklemlerine göre reaktanların stokiometrik oranlarında, 80 °C'de 5 dk'lık reaksiyon zamanında, pH 13 ortamında 2 saat kristallendirme süresinde olduğu belirlenmiştir. Yapılan üretim neticesinde elde edilen ürünün kristal yapısında 2mol su olması sebebiyle termal analiz ile tespit edilen sıcaklıklarda ve sürelerde kalsine edilerek susuz beta baryum metaborat üretilmiştir.

Ultrasonik probun kullanıldığı çöktürme reaksiyonlarında, belirlenmiş olan optimum reaksiyon şartları altında, seçilmiş farklı bor kaynaklarının baryum metaborat üretim verimleri üzerinde farklı etkilere sahip olduğu ve borik asit reaktan olarak kullanıldığı taktirde, % 80, boraks dekahidrat seçildiğinde %90 ve sodyum metaborat tetrahidrat tercih edildiğinde ise %86 'lık verim değerlerine ulaşıldığı gösterilmiştir.

Bu veriler ışığında baryum metaborat üretim mekanizması incelendiğinde, reaksiyon süresinin borat kompozisyonuna bağlı olmadığı yapılmış olan 5, 10, 15, 20 ve 25dk 'lık deneylerde görülmüş ve BaB_2O_4 üretiminin ultrasonik prop kullanıldığında 5dk 'da gerçekleştiği tesbit edilmiştir.

Çöktürme reaksiyonlarının sulu çözelti ortamında gerçekleştirilmesinden ötürü, çözelti sıcaklığının, başlangıç maddesi olarak her üç bor bileşiğinin seçildiği reaksiyonlarda, bor kaynaklarının çözünürlüğü üzerinde büyük etkiye sahip olduğundan baryum metaborat üretim verimini önemli ölçüde etkilediği, 35, 45, 50, 65, 80, 90 ve 95 °C'de yapılan üretimlerin ardından, seçilmesi gereken optimum reaksiyon sıcaklığının 80 °C olduğu belirlenmiştir.

Sulu çözeltilerinde zayıf asidik özellik gösteren borik asitin ve suda çözüldüklerinde çözeltilere bazik karakter katan boraks ve sodyum metaboratın, ortam pH'ı >12,5 olacak şekilde ayarlandığı takdirde baryum metaborat üretiminde kullanılabilmesi, çözelti ortamında bulunan $B(OH)_3$ 'ün ve diğer polinükleik bor anyonlarının pH etkisiyle $[B(OH)_4]^-$ (tetrahidroksi boron) anyonuna dönüştüğü ve böylelikle kristal yapılı baryum metaboratın oluşabildiği sonucuna varılmıştır.

Reaksiyon neticesinde oluşan baryum metaboratın, çözelti ortamından ayrılarak çökmesinin (kristallenmesinin) ilk iki saatte tamamlandığı, en yüksek verime iki saatte ulaşıldığı ve iki saat üzerindeki sürelerde verimde kayda değer bir değişiklik olmadığı gibi kristallenme süresinin reaktanlarla da bir ilişkinin bulunmadığı anlaşılmıştır.

Ultrasonik propla yapılan üretimlerde, reaksiyon stokiyometrisindeki değişimin, reaksiyona giren bor miktarındaki artışla doğru orantılı olarak verimi yükselttiği, ancak üretim ekonomisi açısından reaktan olarak bor kaynağındaki artış miktarının, üretim neticesindeki ekonomik getiriye önemli ölçüde bir katkısının olmaması sebebiyle, reaksiyon mekanizmasındaki stokiyometrik oranlarla üretim yapılmasının maliyet – verim-kazanç çerçevesinde ele alındığı takdirde en uygun değer olduğu kanaatine varılmıştır.

Endüstriyel üretim proseslerine adapte edilmek üzere, ultrasonik destekli yeni nesil üretim mekanizmasının kullanıldığı sürekli sistem tasarımı da gerçekleştirilmiştir. Bu

amaçla, hem çevreye verilen atık miktarını en aza indirmek hemde kullanılan kimyasallardan tasarruf sağlamak için reaktöre geri besleme yapılan bir sistem tasarlanmış ve geri besleme miktarına bağlı olarak üretim verimindeki değişiklikler gözlenmiştir.

Yeni nesil mikrodalga üretim tekniği, borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat tetrahidrat olmak üzere çeşitli kompozisyonlardaki borat bileşiklerini kullanarak incelenmiştir. Farklı mikrodalga güç seviyelerinde ve sürelerde gerçekleştirilen üretim denemeleri sonunda, üretim parametreleri; borik asitin kullanıldığı reaksiyon için 360W güçte 3dk, boraks dekahidrat (BDH) tercih edildiğinde 600W güçte 3dk ve sodyum metaborat tetrahidratın (SMT) seçildiği reaksiyon mekanizmaları için ise 600W güçte 2dk olarak tespit edilmiştir. Elde edilen üretim verimleri ise, SMT ile gerçekleştirilen reaksiyonda %73, BDH ile %78 ve borik asit ile %86 olarak hesaplanmıştır.

Hem ultrasonik yöntem, hem de mikrodalga yöntemlerinin kullanıldığı üretimler neticesinde kristal yapısında su ihtiva eden baryum metaborat sentezlendiğinden termal analiz verilerinden hesaplanan sıcaklıklarda kalsinasyona tabi tutularak kristal yapısında su bulundurmayan ürün elde edilmiştir. Böylece lazer uygulamalarında kullanılan β -baryum metaborat kristalinin, kristal büyütme işlemlerinde başlangıç malzemesi olarak kullanılan toz hali üretilmiştir. Ayrıca sıcaklığa bağlı olarak kristal fazındaki geçişler ve değişimler de tespit edilmiştir.

Katı hal üretim yönteminde bor kaynağı olarak borik asit ve baryum kaynağı olarak da baryum karbonat seçilmiştir. Baryum metaborat üretimi 900 ve 1100 °C'lerde, 30, 60 ve 120 dk'lık sürelerde incelenmiştir. Baryum metaborat kristal fazının 900 °C'de 30dk içinde oluştuğu ancak kristal fazının beta baryum metaborata dönüşmesinin 1 saatlik reaksiyon süresinde ve 1100 °C sıcaklıkta meydana geldiği görülmüştür.

BÖLÜM 2

BOR, BOR BİLEŞİKLERİ ve METAL BORATLAR

Bor özellikleri göz önüne alındığında eşsiz ve ilginç bir elementtir. Yıllar geçtikçe sadece kimyagerler ve araştırmacılar için değil aynı zamanda endüstriyel uygulamalar içinde çok cazip ve keşfedilmeyi bekleyen bir hal almıştır. Periyodik tablonun onüçüncü grubunda yer alan, tek metal olmayan elementtir ve bu açıdan komşuları olan karbon ve silisyum ile benzer özellikler gösterir. Silisyum ve karbon gibi kovalent moleküler bileşikler oluşturmaya karşı kuvvetli bir eğilimi vardır ancak bor'u silisyum ve karbondan ayıran en önemli özellik, 'Elektron Noksanlığı' olarak da adlandırılan valans orbitallerinde bulunan elektronlardan bir eksik sayıda elektrona sahip olmasıdır [1].

2. 1 Elementel Bor

Bor elementi yer kabuğunda % 0.001 oranında, deniz suyunda ise 3-5 ppm düzeyinde bulunur. Atom numarası 5 olan bor elementinin temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ dir. Elementel bor, metaller ve ametaller arasındaki sınırda bulunur. Yarı iletken olup, kimyasal olarak yarımetal olarak sınıflandırılır. Borun ilk üç iyonlaşma enerjisi bulunduğu grubun diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktür. Sırasıyla ilk üç iyonlaşma enerjisi aşağıdaki gibidir:

$B \rightarrow B^+$	798 kJ/mol	(8.27 eV)
$B^+ \rightarrow B^{2+}$	2426 kJ/mol	(25.15 eV)
$B^{2+} \rightarrow B^{3+}$	3658 kJ/mol	(37.92 eV)

İlk iyonlaşma potansiyeli 8,27 eV ile oldukça büyük, sonraki iki değer ise çok daha yüksektir. Böylece B^{+3} iyonlarının meydana gelebilmesi için gerekli toplam enerji iyonik bileşiklerin örgü enerjileri veya çözültide böyle iyonların hidrasyonu ile sağlanabileceğinden çok daha fazladır. Bundan dolayıdır ki B^{3+} iyon halde yoktur. Sonuç olarak bor elementi katyon oluşturmak için basitçe elektron vermek yerine kovalent bağ oluşturur ve oktedini anyonik ve katyonik kompleksler yaparak tamamlar.

Bu durum bor bileşiklerinde büyük önem taşır ve bu haliyle reaksiyonları ve özellikleri bakımından, diğer ametallere özellikle silisyum ile benzerlik gösterir [1], [2], [3],[4], [5]. Elementel bora ait genel özellikler temel olarak çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 2. 1 Bor elementine ait genel özellikler

Atom Numarası	5	
Relatif Atom Kütlesi	10,811	
Erime Noktası	2050 $\pm$ 50 °C	
Sublimasyon Noktası	2550 °C	
Yoğunluk (20 °C’de)	2,3 g/cm ³	Amorf
	2,35 g/cm ³	β - Rombohedral
	2,46 g/cm ³	α - Rombohedral
Kristal Yapıları	Amorf, α - Rombohedral β - Rombohedral ve dört tetragonal	
Sertlik	2390 kg/mm ²	
Elektriksel Özdirenç	7,50 x 10 ² Ω cm 7 x 10 ⁵ Ω cm	Amorf β - Rombohedral Tek kristali
Isı Kapasitesi C_p	12,054 J K ⁻¹ Mol ⁻¹ 11,166 J K ⁻¹ Mol ⁻¹ 33,955 J K ⁻¹ Mol ⁻¹ 39,063 J K ⁻¹ Mol ⁻¹	Amorf β - Rombohedral Erime noktasındaki katı Erime noktasındaki sıvı
Entropi S (298K)	6,548 J K ⁻¹ Mol ⁻¹	Amorf

Çizelge 2.1 (devam)

Erime Entalpisi ΔH_f	5,875 J K ⁻¹ Mol ⁻¹	β- Rombohedral
Süblümleşme Entalpisi ΔH_s	50,2 k J Mol ⁻¹	
	572,7 k J Mol ⁻¹	

Radyoaltif bozunum olaylarının dışında kalan nükleer reaksiyonlarda ışın veya parçacıklar çekirdek tarafından soğrulur ve yakalanır. Bor elementinin doğada bulunan iki temel izotopu vardır, bunlar sırasıyla; B¹⁰ ve B¹¹, dir [1]. Termal nötron tesir kesit değerinin yüksek olması sebebiyle B¹⁰ isitopu nükleer güç santrallerinde nötron tutucu olarak kullanılmaktadır [6], [7], [8], [9] . Her iki izotopa ait nükleer özellikler aşağıdaki çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000°C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür [10] .

Çizelge 2. 2 Bor elementinin nükleer özellikleri

Özellik	Nüklit	
	B ¹⁰	B ¹¹
Relatif atomik kütle	10, 0129	11,0093
Doğadaki bulunma %'si	% 19,8	%80,2
Nükleer spin	+3	- 3/2
Magnetik moment		

Çizelge 2.2 (devam)

nükleer magneton*	+ 1,80063	+ 2,68857
Kuadropol moment barn**	+ 0,074	+ 0,036
Tesir Kesiti (n, α) barn**	3837	0,005

* 1 Nükleer magnetron = $5,0508 \times 10^{-27} \text{ A m}^2$ / ** 1 Barn = 10^{-28} m^2

2.2 Bor Bileşikleri

2.2.1 Bor Mineralleri

Bor, oksijene karşı olan yüksek afinitesi nedeniyle doğada elementel halde bulunmaz. Değişik molekül yapılarına sahip olabilen bu bor-oksijen bileşiklerine 'Borat' denmektedir [10]. Doğada yaklaşık 230 çeşit doğal borat minerali bulunmasına rağmen ticari değere sahip olanları; tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandemit, szyabelit, hidroborasit ve kernittir [11], [12], [13].

Ticari öneme sahip borat minerallerini ve bazı özellikleri çizelge 2.3'de gösterilmektedir:

Çizelge 2. 3 Ticari değeri olan borat mineralleri

İsim	Formül	Molekül Ağırlığı (gr), %B ₂ O ₃ , Kristal Sistemi
Boraks, Tinkal	Na ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄].8H ₂ O Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	381 - %36,5 - Monoklinik
Kolemanit	Ca[B ₂ O ₄ (OH) ₃].H ₂ O 2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5 H ₂ O	411 - %51 - Monoklinik
Üleksit	NaCa[B ₅ O ₆ (OH) ₆].5H ₂ O Na ₂ O.CaO.5B ₂ O ₃ .16 H ₂ O NaCaB ₅ O ₉ .8 H ₂ O	405 - %43 - Triklirik

Çizelge 2.3 (devam)

Probertit	$\text{CaNa}[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	351 - %49,5 – Mnoklinik
Borasit	$\text{Mg}_3[\text{B}_3\text{O}_5]_2[\text{BO}_3]\text{Cl}$ $5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$ $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	392 - %62 – β Ortorombik α Kübik (>265 °C)
Pandermit, Preiseit	$\text{Ca}_2[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	698 - %49,83 – Triklinik
Syzabelit	$\text{Mg}_2(\text{OH})[\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})]$ $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	168 - %48,38 – Monoklinik
Hidroborasit	$\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	413 - %50,5 – Monoklinik
Kernit, Razorit	$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	273 - %50,95 - Monoklinik

2.2.2 Borik Asit, Metaborik Asit, Bor Oksit

Borik asit ismi genellikle (H_3BO_3) ortoborik asit için kullanılmaktadır. Borik asidin farklı formlarına bor oksidin hidratları gözü ile bakılabilir. Borik asit / ortoborik asit $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{B}(\text{OH})_3$ ile ve metaborik asit ise $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ veya HBO_2 olarak formüle edilir [14], [15].

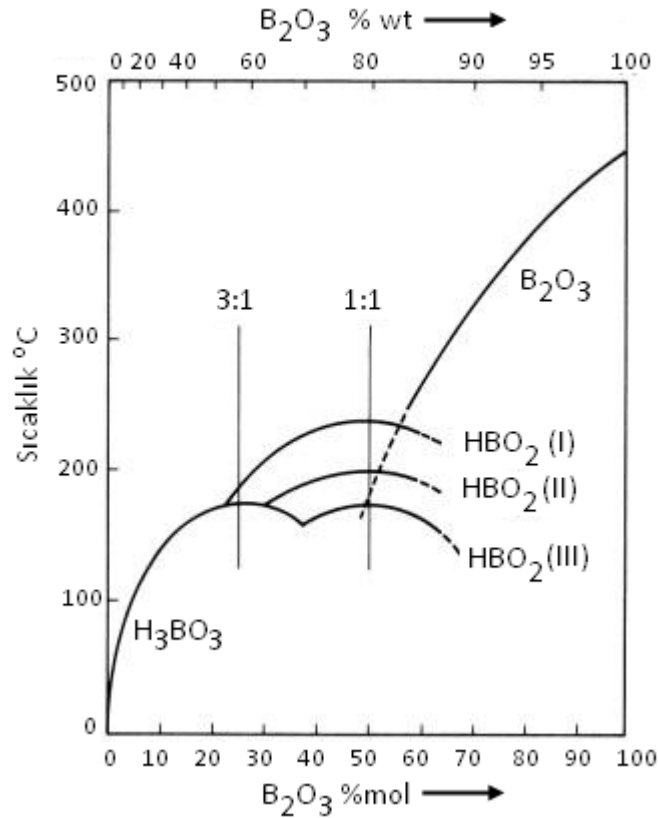
Metaborik asit 3 kristal yapısına sahiptir. Borik asit 100- 130 °C sıcaklığa kadar ısıtılırsa, ilk ürün ortorombik $\text{HBO}_2(\text{III})$ ve borik asidin bir karışımıdır. Eğer dehidratasyon daha yüksek bir sıcaklığa kadar devam ettirilirse ürün monoklinik HBO_2 (II) kristal yapısına dönüşür.

Konvensiyonel ısıtma teknikleri kullanılarak ısıtma 150 °C'nin de üzerine çıkarılırsa kübik HBO_2 (I)' in yoğun bir sıvı karışımı, 200 °C'nin üzerine çıkarılırsa B_2O_3 elde edilir.

Orto ve meta borik asit 104 ve 200 °C arasında yüksek bir değişkenliğe sahiptir [15].

Şekil 2.1 'de metaborik asitin bilinen 3 kristal modifikasyonu $B_2O_3 - H_2O$ faz diyagramında gösterilmektedir.

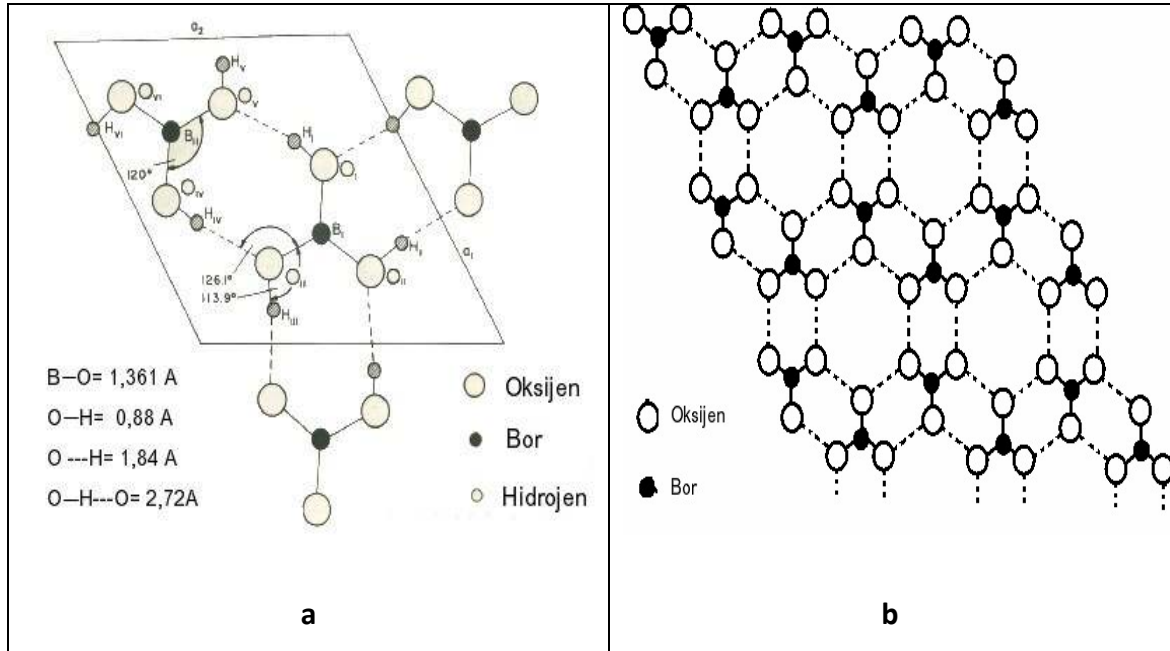
Ortoborik asit beyaz, triklinik bir yapıya sahiptir. Normal erime noktası 171 °C olup, yoğunluğu $1,52 \text{ g/cm}^3$ dür .Bor bileşiklerin çoğunun hidrolizinin son ürünü olan borik asit, genellikle boraksın sulu çözeltisinin asitlendirilmesi ile elde edilir. Düzlemsel sıralı BO_3 birimlerine asimetrik hidrojen bağlarının katıldığı kristaller, beyaz, şeffaf ve kar tanesi yapısındadır [16].



Şekil 2. 1 $B_2O_3 - H_2O$ sisteminin çözünürlük diyagramı [17]

Ortorombik HBO_2 , hidrojen bağlarıyla tabakalar içerisinde halka oluşturan trimerik $B_3O_3(OH)_3$ birimlerini içerir. Tüm bor atomları oksijen atomu ile üçlü koordinasyon yapar. Monoklinik HBO_2 , bor atomlarının bazılarının oksijen atomuyla dört koordinasyon yaptığı $B_3O_4(OH)(H_2O)$ zincirlerinden meydana getirilir. Halbuki kübik

Esasen H_3BO_3 deki hidrojen atomları, oksijen atomları arasında doğrusal bir çizgi üzerinde bulunmazlar, ancak paralel hidrojen bağlarına doğru hafifce bükülmüş şekilde konumlanmışlardır. Şekil 2.2 ortoborik asitin tek tabakalı yapısı(a) ve katmanlar arası düzlemsel yapısı görülmektedir (b).

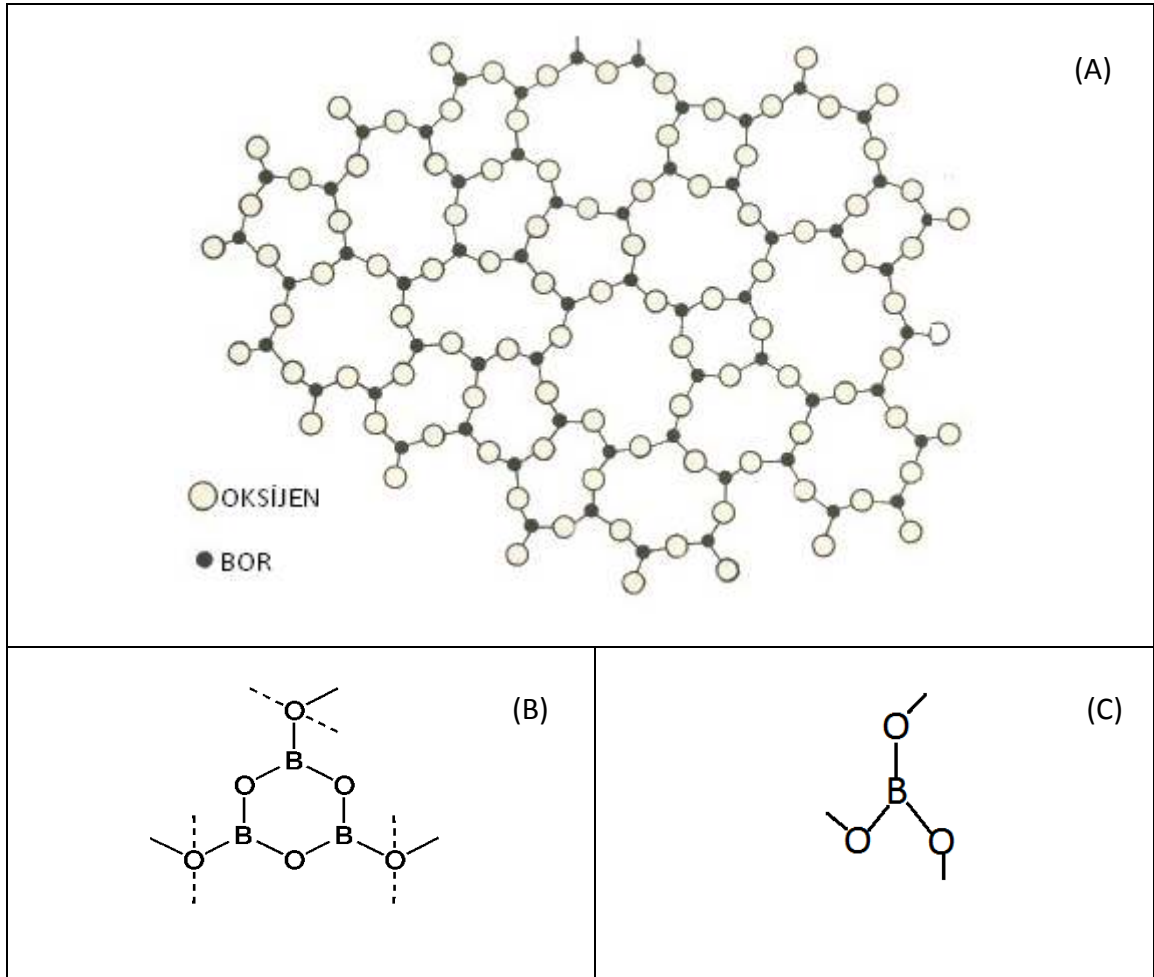


Şekil 2. 2 Ortoborik asitin yapısı. (a) tek tabakalı ve (b) katmanlar arası düzlemsel yapısı

Borun en temel oksidi olan bor oksit, 450 °C'lik erime noktası ve 2250 °C civarındaki kaynama noktasıyla kristallenmesi en zor maddelerden biridir ve iki temel kristal yapısı belirlenebilmiştir. En yaygın kristal formu 200-250 °C sıcaklıkta ortam basıncında hekzagonal fazda kristallenen, camsı fazdan daha kararlı olan α formudur. Daha az yaygın olan diğer kristal formu ise 600 °C sıcaklık ve 4000 MPa basınçta oluşan monoklinik β -formudur. Camsı formdaki susuz borik asit belli bir erime derecesine sahip değildir.

Yaklaşık 325 °C' de yumuşamaya başlar ve 500 °C civarında tamamen akışkan hale gelir[3]. Camsı B₂O₃'ün yapısının rastgele dizilmiş trigonal BO₃ birimlerinden teşekkül

etmiş bir ağdan ve dallanmış düzlemsel boroksol halkalarından oluştuğuna inanılmaktadır (Şekil 2.3) [16], [18], [19].



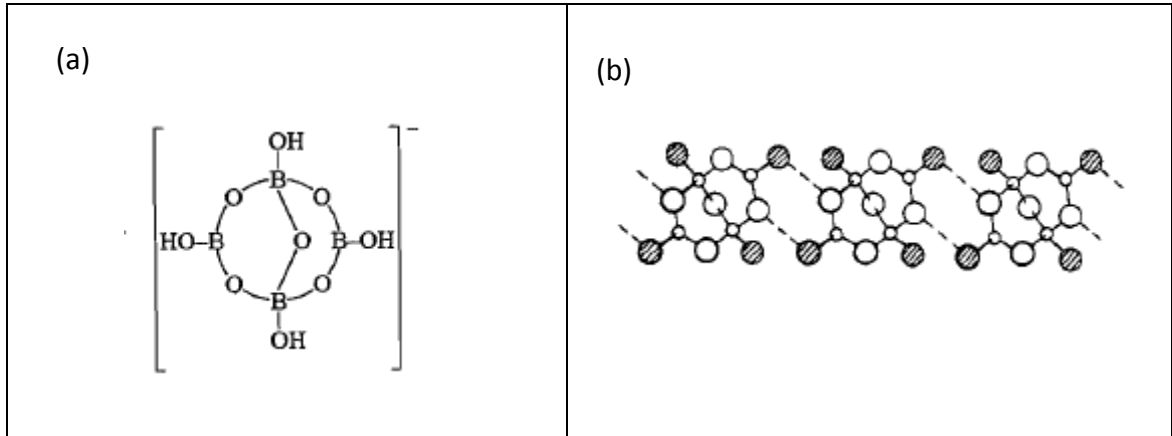
Şekil 2. 3. Düzlemsel planda camsı B₂O₃ (a). Dallanmış boroksal (b), trigonal BO₃ (c)

2.2.3 Sodyum Tetraborat Dekahidrat (Boraks Dekahidrat)

Bor mineralleri kendi arasında; kristal suyu içeren boratlar, hidroksil ve/veya diğer iyonları içeren bileşik boratlar, borik asit, susuz boratlar, borofluoritler ve borosilikatlar olmak üzere altı gruba ayrılabilir [10]. Kimyasal formülü Na₂B₄O₇·10H₂O (Na₂O·2B₂O₃·10H₂O) olan boraks, % 16.25 oranında Na₂O, % 36.51 oranında B₂O₃ ve % 47.24 oranında H₂O bileşimine sahiptir. Monoklinik kristal sisteminde kristallenir ve uzay grubu A2/a' dır. Hücre parametreleri ise a=11.858 Å, b=10.674 Å, c=12.674 Å, β=106.583° olup, Z=4' dür [20], [21]. Kristal yapısı göz önüne alındığında boraks en iyi Na₂[B₄O₅(OH)₄].8H₂O formülü ile gösterilebilir. Yoğunluğu 1.715 g/cm³ olan boraks,

renksiz, beyaz, grimsi beyaz, yeşilimsi ve mavimsi renklerde olabilir. Tetramer borat bileşiklerinden olan boraksın kristal yapısını düzlem üçgen BO_3 gruplarına bağlı ve ortak bir köprü oksijen atomunu paylaşan iki tetrahedral BO_4 grubunun meydana getirdiği $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ polianyonu oluşturur [22] .

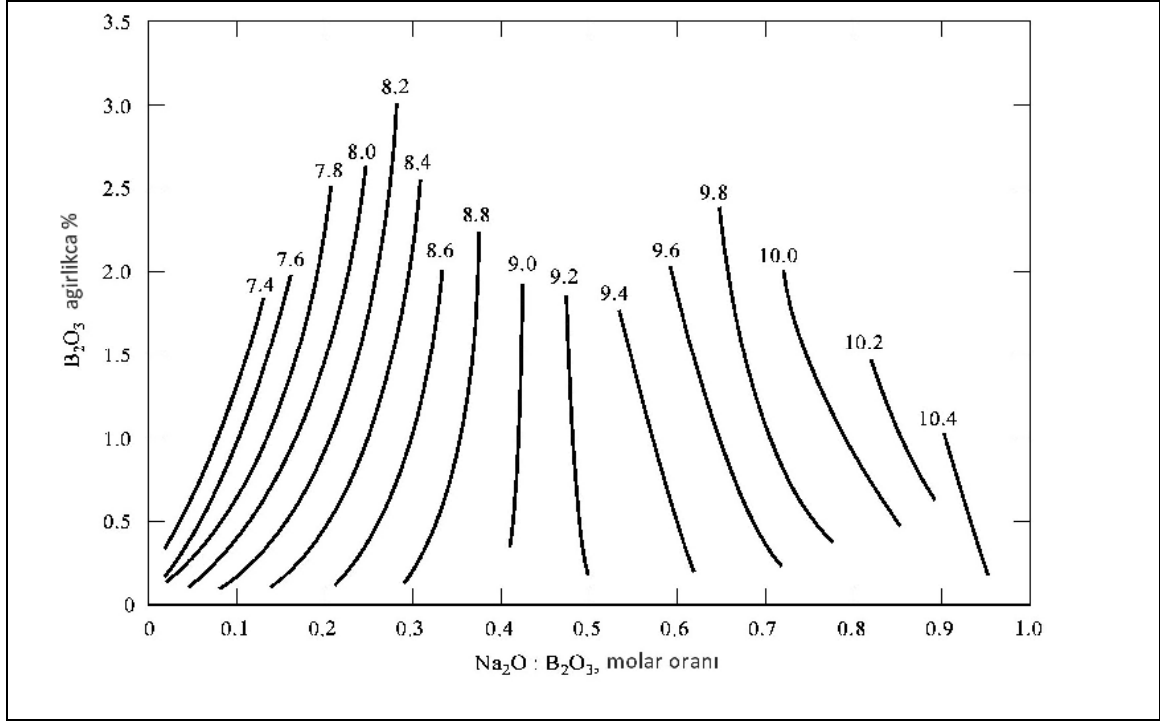
Boraks dekahidratın yapısında bulunan tetraborat iyonları $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ birbirlerine hidrojen bağlarıyla tutulmuş sistemler oluştururlar (Şekil 2.4) [23]. Yapıdaki iki mol su hidroksil grubu olarak bulunurken, geri kalan sekiz mol su, kristal suyu olarak durmaktadır. Boraks, eğer ağzı sıkıca kapalı bir saklama kabında, sıcaktan korunarak depolanırsa, yapısındaki 10 mol suyu tam olarak koruyabilir. Boraks dekahidrat oda sıcaklığında, nispi neme bağlı olarak öncelikle yavaşça 3 mol suyunu kaybederek 7 mol su içeren yapıya dönüşür. Dehidratasyon kademeleri esasen boraksın maruz kaldığı ısı işlemleriyle doğrudan ilişkilidir. Yeni kristallenmiş boraks 50-20 °C sıcaklık aralığında 1,33 kPa buhar basıncına sahiptir ve kararlı bir dehidratasyon seyri vardır. Böylelikle normal oda koşullarında dehidratasyon ısı 54,17 kJ /mol olan boraks penta hidrata dönüşüm gerçekleşir. Vakum altında devam ettirilen ileriki dehidratasyon kademelerinde amorf yapılı iki mol su içeren ürüne dönüşüm tamamlanır [24].



Şekil 2. 4 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ iyonunun yapısı. (a) Halkalı Yapı ve (b) boraks yapısında birbirlerine hidrojen bağıyla bağlanmış $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ zinciri [23]

Boraks dekahidratın çözeltilerinde, izohidrik noktadaki pH değeri bor konsantrasyondan bağımsızdır. Bu durum pH 8,9 ve $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ molar oranın 0,41 olduğu sodyum borat çözeltilerinde gözlemlenir. $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ molar oranı 0,4'de daha

düşük olan borat çözeltilerinde yüksek konsantrasyonlarda ortam daha asidik özellikler göstermesine rağmen, $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ molar oranı 0,4'den daha yüksek olan çözeltilerde artan konsantrasyon değeriyle birlikte çözelti de daha bazik bir hal alır [3]. Bu durum şekil 2.5'de özetlenmiştir.



Şekil 2. 5 25 °C' deki $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ sistemi

2.2.4 Sodyum Metaborat Tetrahidrat

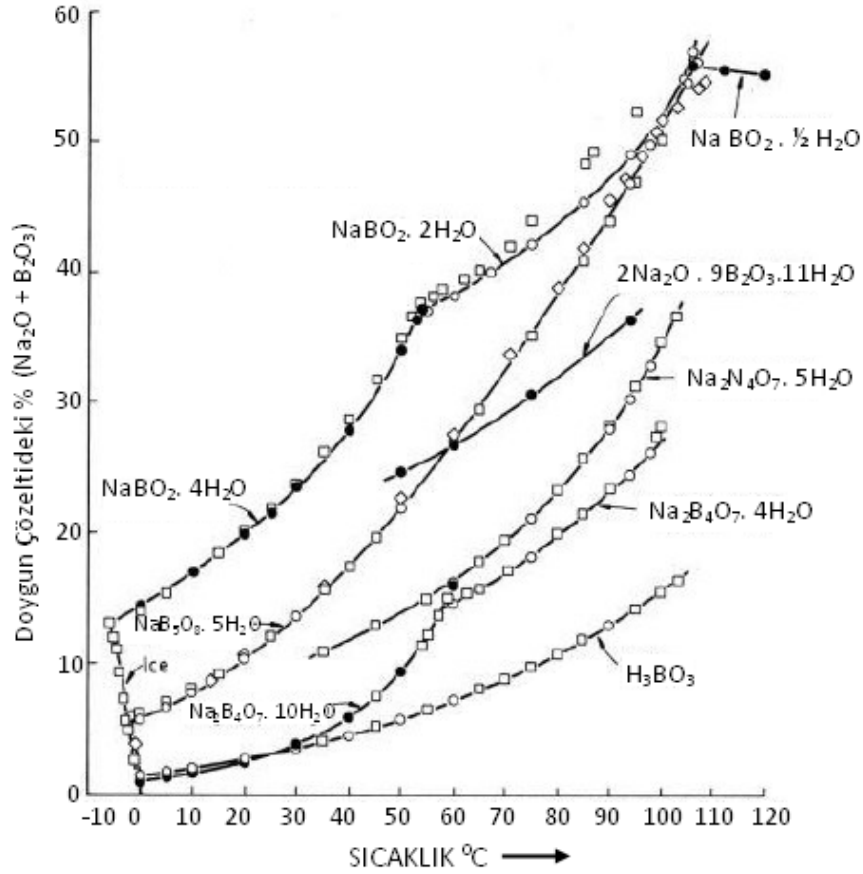
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ yada $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklinde gösterilebilen $1,743 \text{ g/cm}^3$ lük yoğunluğa sahip olup triklinik kristal sisteminde şekillenmiştir. X-ışınlarıyla yapılan araştırmalar neticesinde, bünyesinde bulunan $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ iyonları sebebiyle, kimyasal yapısını en iyi ifade eden gösterim şekli $\text{NaB}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dur. Kristaller $53,5^\circ\text{C}$ 'de kendi bünyesindeki su ile erimeye başlar. Nemin düşük olduğu ortamlarda yapısal suyunu kaybederek dihidrat formuna dönüşür. Yapılan diferansiyel termal analiz çalışmaları neticesinde (DTA) bünyesinde bulunan bir mol suyu 130°C 'de , ikinci suyu 140°C 'de, üçüncü suyu 280°C 'de ve geri kalan suyu yavaş bir şekilde 800°C 'ye kadar verdiği tespit edilmiştir . Sulu çözeltilerinde bazik karakter sergileyen sodyum metaborat tetrahidratın, konsantrasyon artışıyla birlikte çözelti pH 'sında artma gözlenmektedir (Çizelge 2.4).

Hem kristal halde, hem de çözelti halindeyken atmosferden karbondioksit absorblayarak boraks ve sodyum karbonat formuna dönüşür [14], [24].

Çizelge 2. 4 Çeşitli bor bileşiklerinin konsantrasyona bağlı pH değişimleri [3]

Bileşik	Konsantrasyon Değerindeki (% w/w) pH							
	t, °C	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	10,0	15,0
$B(OH)_4$	20	6,1	5,6	5,1	4,5	3,9	-	-
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	20	9,3	9,2	9,2	9,2	9,3	-	-
$Na_2B_5O_8 \cdot 5 H_2O$	23	-	-	8,5	8,4	8,1	7,6	7,3
$Na_2B_8O_{13} \cdot 4 H_2O$	20			8,5	8,5	8,1	7,6	7,3
$K_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$	25	9,2	9,1	9,1	9,2	9,3	-	-
$KB_5O_8 \cdot 4 H_2O$	25	8,4	8,4	8,4	8,1	7,9	-	-
$(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$	25	8,8	8,9	8,8	8,8	8,8	8,9	-
$NH_4B_5O_8 \cdot 4 H_2O$	25	8,5	8,4	8,3	8,2	7,9	7,3	-
$NaBO_2 \cdot 4 H_2O$	20	10,5	10,8	11,0	11,2	11,4	11,7	11,9

Nemin değişimiyle birlikte $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ 'nun $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ 'ya bozunması, $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ nun $NaBO_2 \cdot 1/2H_2O$ 'ya dönüşümünden nispeten daha kolay ve hızlı gerçekleşir, bu durumun muhtemel sebebi; $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ ve $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ 'nun her ikisinin de yapısında $[B(OH)_4]^-$ iyonunun bulunması, ancak $NaBO_2 \cdot 1/2H_2O$ bünyesinde bu iyonun bulunmamasıdır [14]. Sodyum metaboratın sıcaklıkla değişen çözünürlüğü, diğer bazı bor bileşikleriyle birlikte şekil 2.6 da gösterilmektedir.

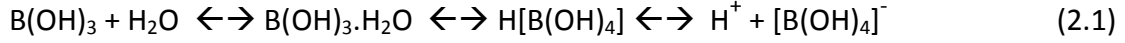


Şekil 2. 6 Hidrate boratların sıcaklığa bağlı çözünürlükleri

2.3 Sulu Borat Çözeltileri

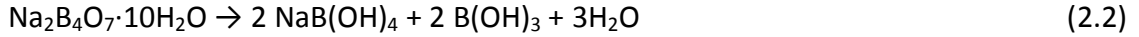
Seyreltik borat çözeltileri esasen sadece monomerik yapıli bileşenler içermektedir. Borik asitin 0,1 M dan daha düşük konsantrasyonlu çözeltileri borik asit molekülleri, $B(OH)_3$, içerirken metaborat tuzlarının çözeltileri, metaborat iyonu olarak da bilinen, sulu çözeltilerde borik asitin konjuge bazı olan tetrahidroksiboron iyonlarını, $[B(OH)_4]^-$, ihtiva etmektedir. Borik asit ve metaborat tuzlarının karışımından hazırlanan çözeltilerde hem $B(OH)_3$ molekülü hem de $[B(OH)_4]^-$ iyonu bulunmaktadır [25] ve borat çözeltilerindeki ana bileşeler bu iki mononükleik borat iyonlarıdır [26]. Borik asit sulu çözeltilerinde monomerik halde ve büyük bir kısmı disosiyasyon olmadan kalır, 0,1 M'dan daha düşük konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerinde ölçülen disosiyasyon sabiti 10^{-9} civarındadır.

Ortama OH⁻ iyonlarının ilavesi halinde B(OH)₃ molekülleri tetrahidroksiboron asitine hidratize olur ve ardından aşağıdaki reaksiyon denkleminde görüldüğü şekilde tetrahidroksiborat iyonları oluşturacak şekilde disasyona uğrarlar (Eşitlik 2.1).



Bu durumun gösterdiği en önemli netice; borun oksijen karşısında 3'lü koordinasyon sayısı haricinde, 4'lü koordinasyon sayısına da sahip olabileceğidir. Bu gerçeğin temeli, B(OH)₃ moleküllerini Lewis asiti yapan, doymamış koordinatif karakterlerin mevcut olmasıdır [27].

Diğer boraks çözeltilerinde, örneğin boraks dekahidrat ele alınırsa, çözeltilerinde eşitlik 2.2'de ifade edilmiş olan reaksiyon denklemi uyarınca:

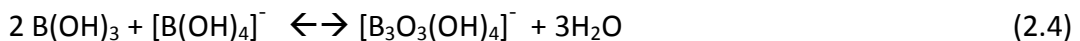


borik asite disosiyasyonu olmasından ötürü disosiyasyon sabitinin belirlenebilmesi mümkün olamamaktadır. Bu durumda ortamda sodyum iyonu mevcudiyetindeki borik asitin disosiyasyon sabiti değerlendirilmektedir. Daha düşük bor konsantrasyonlarında (B ≤ 0.025 M) eşitlik 2.3'deki denge reaksiyonu kurulmaktadır.

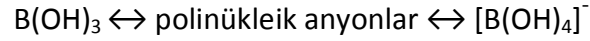


Bu konsantrasyonlarda ve pH < 5 değerlerinde borik asit disosiyasyonu olmamış B(OH)₃ halinde bulunurken, pH > 12,5'da çözeltideki ana bileşen olarak bulunmaya başlayan metaborat iyonlarına, [B(OH)₄]⁻, dönüşür. Bor konsantrasyonunun B ≤ 0,025 M olduğu değerlerde, pH 5-12,5 aralığında çözelti ortamında her iki iyonda mevcuttur.

Daha yüksek bor konsantrasyonlarında (B > 0,025 M) mononükleik borat iyonları B(OH)₃, [B(OH)₄]⁻ ve disosiyasyon sabiti ölçülemeyecek şekilde hızlı bir derecede oluşan poliborat iyonları [B₃O₃(OH)₄]⁻, [B₄O₅(OH)₄]⁻², [B₃O₃(OH)₅]⁻², [B₅O₆(OH)₄]⁻ arasında, bir denge oluşmaktadır [28], [29]. Bu poli boratlar, B(OH)₃ ve [B(OH)₄]⁻ arasındaki kondensasyon ile yürüyen ve eşitlik 2.4'deki denge reaksiyonu ile gösterilebilen reaksiyon mekanizmalarıyla oluşmaktadır:

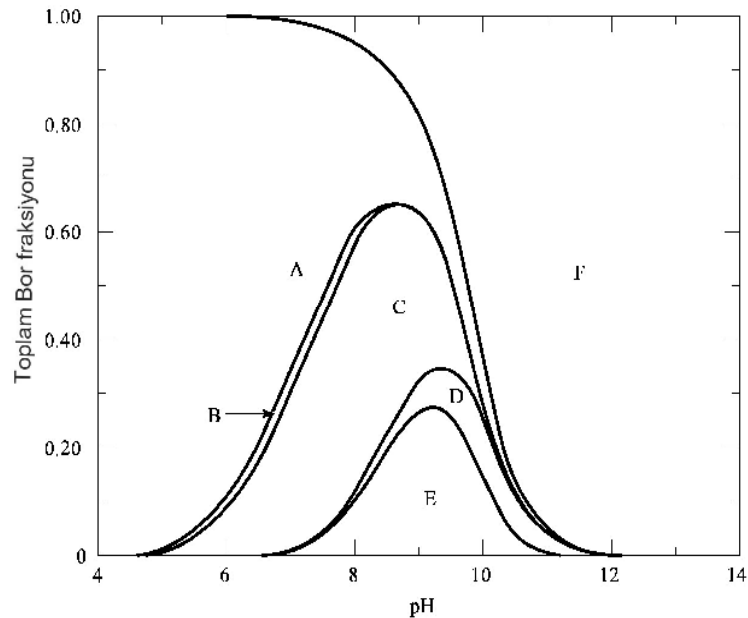


Özetle, sulu çözeltilerde mono nükleik boratlar ve bütün polinükleik borat iyonları arasında kısaca aşağıda gösterilen bir dinamik denge kurulmaktadır:



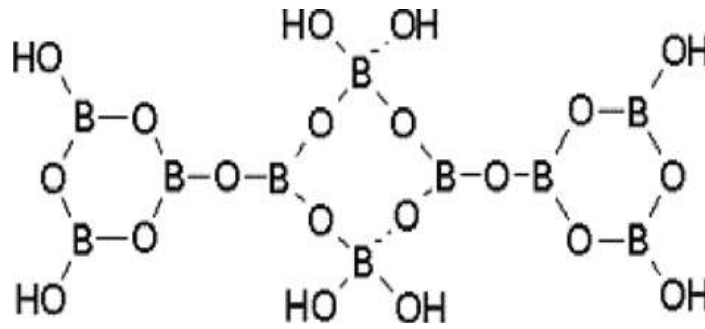
Aynı şekilde bu konsantrasyonlarda pH<5 değerlerinde çözeltideki ana bileşen $B(OH)_3$ ve pH>12,5 değerinde $[B(OH)_4]^-$ iken, pH 5-12 aralığında bu ana monomerik bor iyonları yanında, polinükleik borat iyonlarının mevcudiyeti söz konusu olmaktadır [30]. Bu durum şekil 2.7’de ayrıntılarıyla gösterilmektedir [31], [32]. Ancak dikkat edilmesi gerekli bir nokta, asidik veya bazik karakterli bor çözeltilerinde yüksek bor konsantrasyonu değerlerinde ortamda sadece monomerik borat iyonlarının olmasıdır [33], [34]. Bu durumda disosiyasyon sabiti çözelti sıcaklığına, iyonik kuvvetlere ve ortamda bulunan 1.grup elementlerinin (Na, K, Cs vb.) varlığına bağlıdır [27], [35], [36], [37].

Sulu çözeltilerde borik asitin dikkat çeken bir davranışı; iyonizasyon sabitesinin, daha kuvvetli poliborik asit oluşmasından ötürü, artan borik asit konsantrasyonu ile oldukça artmasıdır. İyonizasyon sabitesinin 18 °C’ de bulunan değerleri sırasıyla: 0,1 M’lık çözeltide $4,6 \times 10^{-10}$, 0,25 M çözeltide $2,6 \times 10^{-9}$, ve 0,5 M çözeltide $1,19 \times 10^{-8}$ ’dir [31].

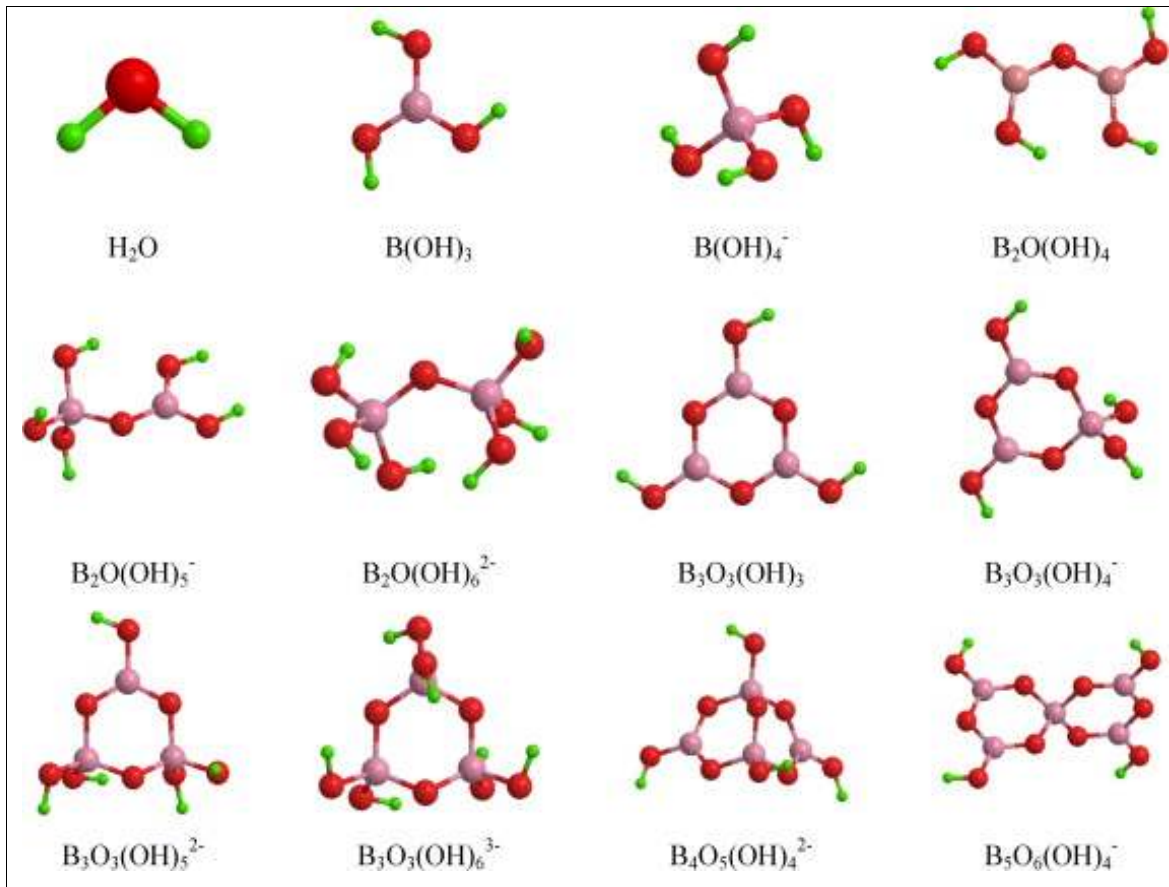


Şekil 2. 7 Sulu çözelti ortamında pH ve bor fraksiyona bağlı bor iyonlarının dağılımı. A, $B(OH)_3$; B, $[B_5O_6(OH)_4]^-$; C, $[B_3O_3(OH)_4]^-$; D, $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$; E, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$; F, $[B(OH)_4]^-$ [15]

Sulu çözelti ortamında bulunan ve şekil 2.9 da moleküler yapıları temsil edilmiş olan nispeten kararlı poliborat iyonları yanında son yıllarda Raman ve APCI/MS (Atmospheric Pressure Chemical Ionization/Mass Spectrometry) teknikleri kullanılarak, $[B_9O_{10}(OH)_9]^{-2}$, $[B_{10}O_{12}(OH)_8]^{-2}$, $[B_{11}O_{14}(OH)_7]^{-2}$, $[B_{12}O_{16}(OH)_6]^{-2}$ gibi çok kararsız poliborat iyonlarının varlıkları da tespit edilmiş ve $[B_{10}O_{12}(OH)_8]^{-2}$ ' in en muhtemel yapısal gösterimi Şekil 2.8'da ifade edilmiştir [38], [39].



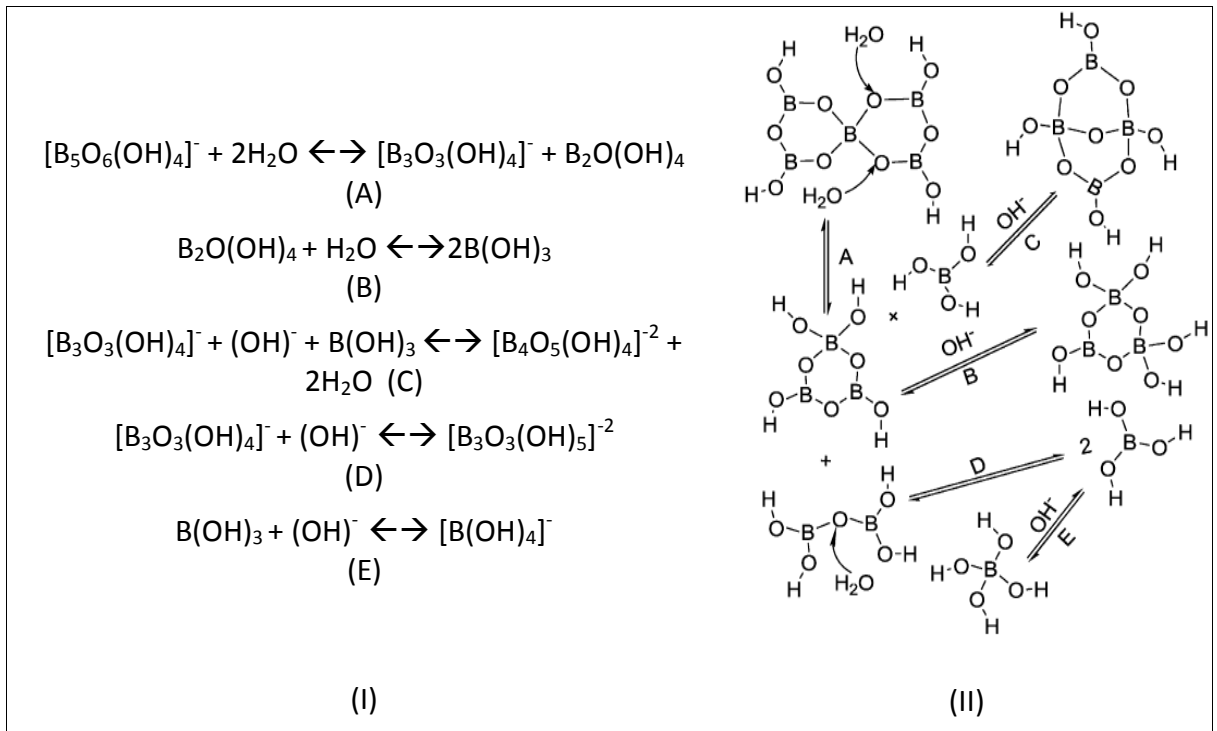
Şekil 2. 8 $[B_{10}O_{12}(OH)_8]^{-2}$ poliborat iyonunun en muhtemel yapısal gösterimi [38]



Şekil 2. 9 Sulu ortamda bulunan borat iyonlarının yapısal konfigürasyonları [39]

2.3.1 Sulu Çözelti Ortamında Bazı Poliborat iyonlarının Dağılımı ve Etkileşimleri

Derişik sodyum borat çözeltileri içindeki ana poliborat türlerinden biri $[B_5O_6(OH)_4]^-$ 'dir. $[B_5O_6(OH)_4]^-$ iyonunun yapısındaki iki osijen bağı, iki su molekülünün etkisiyle ayrılarak, $[B_3O_3(OH)_4]^-$ ve $B_2O(OH)_4$ türlerine dönüşür (Şekil 2.10 I-II (A)). $B_2O(OH)_4$ 'den, suyun yardımıyla oluşan oksijen köprüleri vasıtasıyla iki borik asit molekülü teşekkül eder (Şekil 2.10 I-II (B)). Ancak çözeltilerde, bahsedilen bu oksijen köprülerinin oluşum süreci çok hızlı cereyan eder ve günümüze kadar ancak birkaç araştırmacı tarafından gösterilebilmiştir [40]. Alkali çözelti ortamında, $[B_3O_3(OH)_4]^-$ iyonları OH^- iyonları ve $B(OH)_3$ çiftleriyle etkileşime girerek bu şartlarda ana tür olan $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ poliborat iyonunu oluştururlar (Şekil 2.10 I-II (C)), ancak ortam alkalitesinin artmasına paralel olarak $[B_3O_3(OH)_4]^-$ iyonları OH^- ile kombinasyona girerek $[B_3O_3(OH)_2]^{-2}$ iyonunu meydana getirirler (Şekil 2.10 I-II (D)). Bununla birlikte alkalitesi yüksek borat çözeltilerinde OH^- iyonları, $B(OH)_3$ 'den $[B(OH)_4]^-$ oluşturmaya meyilli olduğundan, bahsi geçen poli iyonların bir çoğu oluşamaz veya oluşur oluşmaz hızla bozunmaya uğrar [39].



Şekil 2. 10 Sodyum borat çözeltilerindeki poliborat iyonları. (I) Kendi aralarındaki etkileşim reaksiyonları ve etkileşim mekanizmaları (II) [39]

2.4 Poliboratlarda Oluşumu ve Boratlı Bileşiklerin Sınıflandırılması

Poliboratlar, bir oksijen atomunun komsu bir B atomu ile paylaşılmasıyla oluşur ve borun isopolik asitlerinin tuzları olarak da değerlendirilebilirler. İso-polik asit tuzları monomerik anyonların su kaybetmeleriyle oluşurlar ve genelde öncesinde bir protonlanma ile kombineli şekilde teşekkül ederler. Poliboratlar doğal olarak oluşabildikleri gibi, sentetik olarak metal oksit / bor oksit / su sisteminden de ayrıştırılabilirler.

Genellikle yapılarında su ihtiva ederler ve m Metaloksit . n Boroksit . x H₂O formülasyonu ile gösterilirler. Ancak susuz poliboratlar da eritilerek ve ısıtılarak üretilebilirler [27].

2.4.1 Boratlı Bileşikler

Boratların yapı kimyasını, stokiyometrisini ve faz ilişkilerini daha iyi izah edebilmek adına yapılan araştırmalar neticesinde, kristal metal boratlarda bağların temelini oluşturan esas yapı prensipleri özetle aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- i. Borat bileşiklerinde bor atomu oksijen atomu ile üçlü veya dörtlü koordinasyonda bulunabilir yani bor oksijen ile hem trigonal düzlemsel, hem de dörtyüzlü (tetrahedral) düzenlemelerde koordine olabilir.
- ii. Tetrahedral bor atomunun toplam bor atomuna oranı, katyon yükünün toplam bor atomuna oranına eşittir.
- iii. Kristal yapıları boratlar polimerik veya monomerik yapıda olabilir. Monomer, dimer, trimer, tetramer, pentamer ve çok boyutlu ağların varlığı mevcuttur.
- iv. Daha yüksek kristal boratlarda, temel yapı bor atomlarıyla oksijen atomlarının birbiri ile yer değiştirmesi ile oluşmuş altı atomlu bir halkadır.
- v. Halkalar, sıfır, bir, iki veya muhtemelen üç tane tetrahedral bor atomu içerebilir.
- vi. Trimerik halkalar, daha yüksek polianyonları (tetramer ve pentamer) oluşturmak için tetrahedral bor atomlarından kırılabilir.
- vii. Polianyonlar, zincirleri, tabakaları ve üç boyutlu ağları oluşturabilmek için paylaşılmış ortak oksijen atomları ile birbirlerine bağlanırlar.
- viii. Bazı nadir ve sentetik türler içeren boratlar, karbonatlar ve silikatlar gibi sistemlerde yapısal benzerlikler gösterirler [23], [27], [37], [41], [42].

Metal borat bileşikleri, hem bor atomlarının sahip olduğu koordinasyon sayısına göre hem de her bir BO_3 veya BO_4 grubu tarafından paylaşılan oksijen atomunun sayısına göre sınıflandırılabilirler. Borat bileşikleri sadece düzlem üçgen BO_3 veya tetrahedral BO_4 anyonlarından oluşabileceği gibi hem BO_3 hem de BO_4 gruplarının karışımından oluşabilirler. İzole (BO_3) veya (BO_4) gruplarından oluşan monomer yapısındaki borat bileşiklerine ortoborat adı verilir. Tek bir oksijen atomunu paylaşan (BO_3) veya (BO_4) gruplarından oluşan dimer yapısındaki borat bileşiklerine piroborat, iki oksijen atomunu paylaşan (BO_3) veya (BO_3 ve BO_4) gruplarının halkalı ve zincir yapılı anyonları oluşturmasıyla meydana gelen borat bileşiklerine metaborat adı verilir. Metaboratlar genellikle $\text{M}_x(\text{BO}_2)_y$ yapısındaki susuz bileşiklerdir. H_2O molekülü içeren sulu metaboratlar $\text{B}(\text{OH})_4$ iyonları içerir. Borat bileşiklerinin en genel sınıflandırılması çizelge 2.5’de ve içerdikleri BO_3 koordinasyon grupları birim alınarak yapılmış olan tanımlamaları da çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2. 5 Borat Bileşiklerinin Sınıflandırılması [43]

Yapı	Üçgen-Düzlem (BO_3)	Tetrahedral (BO_4)	Üçgen-Düzlem ve Tetrahedral (BO_3 ve BO_4)
Monomerler	$(\text{BO}_3)^{-3}$ $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, Be_2OHBO_3 $\text{B}(\text{OH})_3$ $\text{B}(\text{OH})_3$	$(\text{BO}_4)^{-5}$ TaBO_4 , $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ $\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$ $\text{CuB}(\text{OH})_4\text{Cl}$	-----
Dimerler	$(\text{B}_2\text{O}_5)^{-4}$ $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$	$[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})]_6^{-2}$ $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$ B_2O_7 $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ $\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})^{-2}$ $\text{NaBO}_3.4\text{H}_2\text{O}$	-----

Çizelge 2.5 (devam)

Trimerler	(B₃O₆)⁻³ (halkalı) HBO ₂ -III, NaBO ₂ , KBO ₂ BaB ₂ O ₄	-----	B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻ B₃O₄(OH)₂⁻(halkalı) HBO ₂ -II B₆O₃(OH)₅⁻²(halkalı) Meyerhofferite, İnyoit B₃O₄(OH)₃⁻² Kolemanit B₃O₅(OH)⁻² CaB ₃ O ₅ OH B₃O₅ (ağlar) CsB ₃ O ₅
Tetramerler	----	-----	B₄O₅(OH)₄⁻² Boraks (B₄O₇)⁻² (ağlar) Li ₂ B ₄ O ₇
Pentamerler	-----	-----	B₅O₆(OH)₄⁻ KB ₅ O ₈ .4H ₂ O B₅O₈⁻ (ağlar) KB ₅ O ₈
Bir ve İki Boyutlu Bağlanmalar	(BO₂)_n Ca(BO ₂) ₂	BO₃OH (tabakalar) CaB(OH)SiO ₄	HBO ₂ -II, kolemanit, Kernite
3 Boyutlu Bağlanmalar	BO₃ Tourmaline , Camsı B ₂ O ₃	BO₄ B ₂ O ₃ -kuartz tipi, BPO ₄ , HBO ₂ -I, NaBSi ₃ O ₈ , Zn ₄ B ₆ O ₁₃ B₂O₇ Danburite	BO₃ ve BO₄ Mg ₃ B ₇ O ₁₃ , Alkali-borat camlar, CsB ₃ O ₅ , Li ₂ B ₄ O ₇

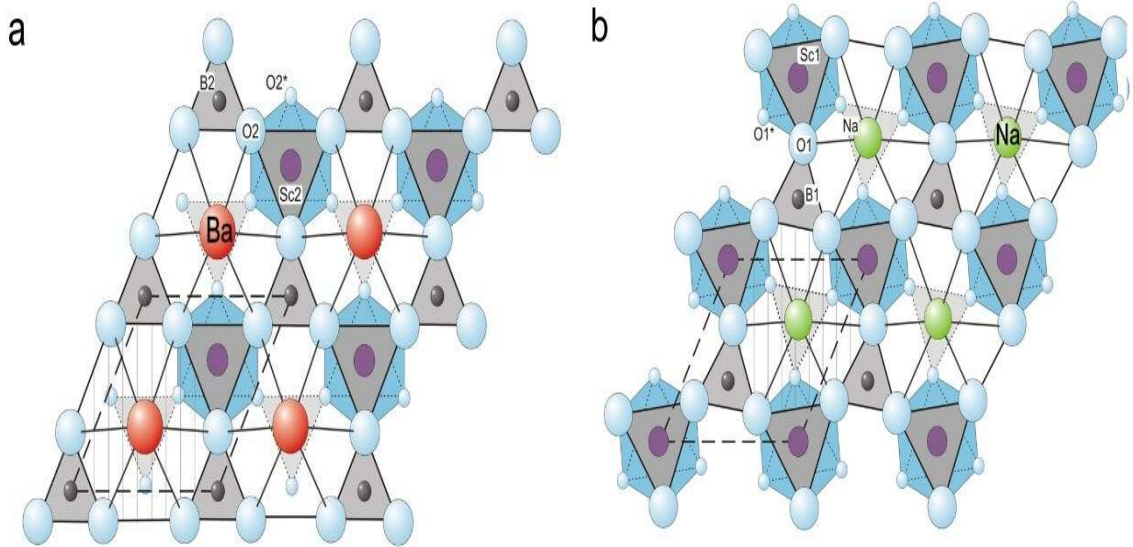
Çizelge 2. 6 BO_3 koordinasyon gruplarına göre borat yapılarının sınıflandırılması

O : B Oranı	Borat Yapısı	Paylaşılan Oksijen Atomu Sayısı
3 : 1	Ortoboratlarda: Bağımsız $(\text{BO}_3)^{-3}$ iyonları	0
5 : 2	Piroboratlar: Bağımsız $(\text{B}_2\text{O}_5)^{-4}$ iyonları	1
2 : 1	Metaboratlar: Halkalı veya zincir iyonlar	2
3 : 2	Boron trioksit	3

2.4.2 Ortoborat Piroborat ve Metaboratlar

2.4.2.1 Ortoboratlarda (MBO_3 ve $\text{M}_3\text{B}_2\text{O}_6$)

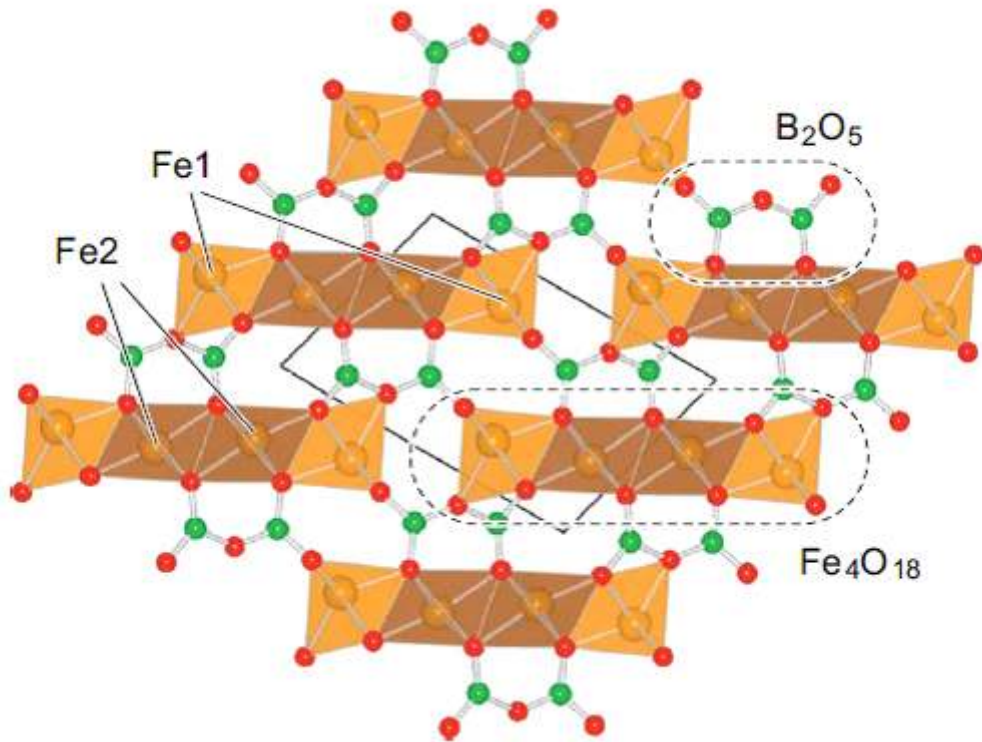
Sodyum ve lityum haricindeki alkali metaller tek başlarına ortoborat formunda borat yapısı meydana getirmezler. Lityum Li_3BO_3 şeklinde ortoborat oluşturur ve yapısında düz olmayan tetrahedral düzenlemeler mevcuttur. $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ sadece 680 °C civarında ve $\text{Na}_3\text{BO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ faz dengesinde oluşur. Çift değerli katyonların ortoboratlarda genelde Ba, Mg ve Cd tuzları halindedir. Son yıllarda, tabakalı ve daha kompleks ortoborat bileşikleride sentezlenmiştir. Tabakalı ortoborat bileşiklerine şekil 2.11’de molekül yapılarındaki Ba ve Na tabakaları gösterilen $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ örnek verilebilir [44].



Şekil 2. 11 Çift katmanlı $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ yapısı. Yapıdaki $\{\text{Sc}[\text{Ba}(\text{BO}_3)]\}^+$ (a) ve $\{\text{Sc}[\text{Na}(\text{BO}_3)]\}^-$ (b) paketleri [44]

2.4.2.2 Piroboratlar ($M_2B_2O_5$)

Piroboratlarda $(BO_3)^{-3}$ grupları bir oksijen köprüsüyle birbirlerine bağlanmışlardır. Co, Mg ve Cd tuzlarına ilave olarak çok sınırlı sayıda piroborat örneği mevcuttur. Sınırlı sayıdaki piroborat bileşiklerinden biri olan ve optik özellikleri bakımından son yıllarda önemi artan ve tek kristal büyütme işlemi uygulanabilen demir (II) piroborat, $Fe_2B_2O_5$, bileşiğinin kristal yapısı ve oksijen köprüleriyle birbirlerine bağlanmış demir ve bor grupları Şekil 2.12’de gösterilmektedir [45].

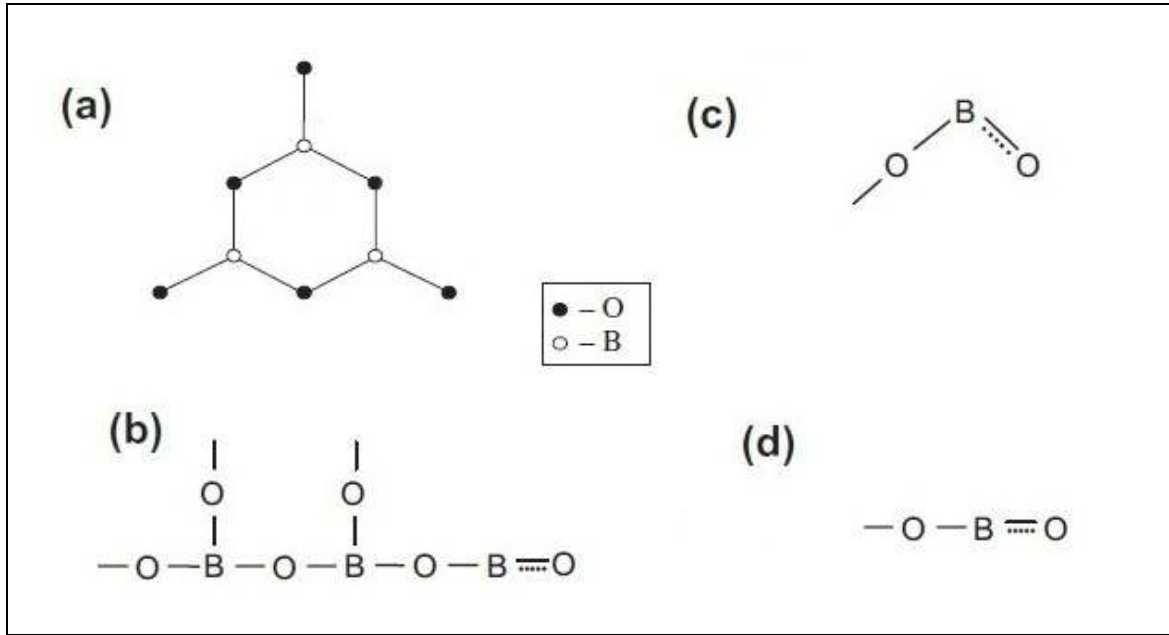


Şekil 2. 12 $Fe_2B_2O_5$ kristal yapısı [45]

2.4.2.3 Metaboratlar (MB_nO_{2n})

Metaboratlar genel formülü $Mx(BO_2)_y$ olan susuz borat bileşikler olabileceği gibi, $B(OH_4)^{-1}$ iyonlarını içeren örneğin; $NaBO_2 \cdot 4 H_2O$ (bir başka gösterimle $NaB(OH)_4 \cdot 2 H_2O$) sulu borat bileşikler olarak da ifade edilebilir. Bu tuzların yapıları atmosferik basınç altında karardır ve ya $Na_3B_3O_6$, $K_3B_3O_6$ ve $Ba_3(B_3O_6)_2$ de olduğu gibi halkalı $B_3O_6^{-3}$ iyonlarından ya da $LiBO_2$, CaB_2O_4 ve SrB_2O_4 de olduğu gibi $(BO_2)_n^{-n}$ sonsuz iyon zincirlerinden oluşmuştur (Şekil 2. 13).

Yüksek basınç altında bu bileşiklerden bazıları bor atomlarından bir kısmının yada tamamının dörtlü koordinasyona uğramasına sebep olan değişimlere maruz kalırlar. Bu duruma verilebilecek bir örnek çinko ile karıştırılmış LiBO_2 –II yapısındaki her iki Li ve B atomlarının tetrahedral yapıdaki dört oksijen atomuyla çevrelenmiş olmasıdır [23].



Şekil 2. 13 Çeşitli metaborat formları. Serbest $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ iyonu / metaborat halkası (a), üç elemanlı $(\text{BO}_2)_3^{3-}$ anyonu zinciri (b), 'V' formundaki (c) ve düzlemsel yapıdaki (d) BO_2^- anyonu [46]

BARYUM METABORAT , KULLANIM ALANLARI ve TEKNOLOJİK UYGULAMALARI

3.1 Baryum Boratlar ve Kullanım Alanları

Baryum boratlar bir çok önemli ve ilgi çekici özelliklere sahiptirler. Bu bileşiklere olan ilgi ve yapılan çalışmalar, yalnızca bilimsel araştırma yönüyle değil, aynı zamanda modern teknolojik uygulamada kullanılmak amacıyla da yürütülmektedir. Barium borat, barium boron oksit, barium diborat, barium diborat tetraoksit ve borik asitin baryum tuzu olarak da adlandırılan baryum metaborat [47], hali hazırda yüksek kaliteli seramiklerin sırlanmasında, baryum titanat seramiklerinin formülasyonunda sinterleşme sıcaklığını düşürmek ve seramik yoğunluğunu arttırmak amacıyla akışkanlaştırıcı (flux) olarak, oksit katotlarda ve su bazlı emülsiyon boyalarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır[28], [29], [48], [49]. Borlu bileşiklerin camlara üstün özellikler kattığı bilindiğinden, $BaO-B_2O_3$ sistemi dolayısıyla baryum metaborat temel olarak özel özel optik camların üretiminde kullanılabilmektedir [50], [51]. Boyalara katıldığında, yanmaya, renk sararmasına, sürtünmeye, bakteri ve küf oluşumuna karşı dayanıklılık sağlamaktadır ve bu amaçla pestisit ve fungusit olarak tercih edilebilmektedir . Baryum metaboratın bir diğer özelliği de insanlar için için zehirli olmayışıdır, bu nedenle alkid boyalarda kurşun ve kromat içermeyen korozyon inhibitörü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca baryum metaborat ilave edilmiş boyalar, anti korozyon özellik kazanmaktadır.

Dış cephe uygulamalarında boyanın renk değişimine ve yüzeyden dökülmesinin geciktirilmesinde yararlı olmaktadır. Boyadan başka sanayi alanlarında(kağıt, plastik ve ahşap) da kullanım alanları yukarıda bahsedilen özellikleri göz önüne alındığında aynıdır [52], [53],[54], [55], [56].

Baryum metaborat, çeşitli metal kaplamalarında ve son yıllarda özellikle askeri silah sanayi ve havacılık sektöründe hızla uygulaması artan LTCP (Low Temperature Cure Powder Coating) yöntemiyle yapılan yüzey kaplama proseslerinde korozyon inhibitör paketi olarak tercih edilmektedir [57], [58], [59], [60], [61].

3.2. Baryum Metaborat ve Teknolojik Uygulamaları

Baryum metaboratın düşük sıcaklık modifikasyon formu olan β -BaB₂O₄ (BBO)'ün seksenli yılların başında keşfedilen üstün doğrusal olmayan optik (Non Lineer Optic) özellikleri sebebiyle esas önemli kullanım alanı lazer uygulamalarıdır [62], [63], [64] . Baryum metaboratın bu formu, mükemmel optik karakteristiklere sahip olmasının yanında ayrıca iyi mekanik özellikleri ve düşük hidroforitesisi ile tercih edilen bir kristaldir [65], [66], [67]. Beta baryum metaborat lazerlerde alternatif olarak sıklıkla kullanılan potasyum dihidrofosfat kristallerinden altı kat yüksek ve çok verimli ikincil harmonik üretim (Second Harmonic Generation) sabitine sahip olması [68],[69][70], eşsiz optik homojenlik değeri ($\Delta n \sim 10^{-6}/\text{cm}$) [71],[72], geniş çift kırınım bandı[73], 190-3500 nm aralığında geniş geçirgenlik bölgesi[74] ve lazer hasar eşiğinin yüksek oluşu (1.064 μm değerinde, 1.3ns için $>10\text{GW}/\text{cm}^2$) sebebiyle [75], [76], optik özellikleri aktif olan diğer non lineer kristaller ile mukayese edildiğinde 200 nm dalga boyunda ki solid-state ultraviyole lazerlerin üretiminde [77] ve optik parametrik osilatörlerde çok kullanılan bir non lineer optik kristal olmaktadır [78], [79].

Son yıllarda BBO Nd:Yag lazerlerde ikinci, üçüncü, dördüncü ve beşinci harmoniklerin oluşturulmasında (dalga boyları sırasıyla: 532nm, 355nm, 266nm ve 213nm), Ti:Al₂O₃ ve alexandrit lazerlerde ikinci, üçüncü ve dördüncü harmonikler için, Cr:forsiterit femtosekond lazerlerde ikinci harmonik oluşturmada, optik parametrik amplikatörlerde ve ayrıca argon lazerlerde frekans çiftlemede (frequency-doubling) kullanılmaktadır [80],[81],[82]. Bahsedilen lazer çeşitleri haricinde, bakır-buhar lazerlerinde ve titanyum safir lazerlerde %30-60 arası dönüşüm verimiyle çıkış dalga

boyu EUV bandına dönüştürülebilir. Ayrıca BBO kristallerinin sıcaklık toleranslarının yüksek, absorpsiyon değerinin düşük olması lazer operasyonları için önemli bir özelliktir. BBO kristallerinin geçirgenlik bandının UV lazerlerde 200 nm'ye kadar yayılmış olması tekli yada çoklu foton absorpsiyonlarında herhangi bir sorun oluşturmamaktadır [47], [83], [84]. BBO'nun bazı özellikleri çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 3. 1 BBO kristalinin optik ve nonlinear optik özellik tablosu [85]

Kimyasal Formül	BaB ₂ O ₄	
Kristal Sistemi	Rhombohedral (trigonal), 3m	
Optik Simetri	Negatif Uniaxial (no>ne)	
Uzay Grubu	R3c	
Yoğunluk	3.85 g/cm ³	
Mohs Sertliği	5	
Optik Homojenlik	$\Delta n = 10^{-6}$ cm ⁻¹	
"0" İletim Seviyesindeki Geçirgenlik Bölgesi	189 – 3500 nm	
1064 nm'de doğrusal absorpsiyon sabiti	< 0.1% cm ⁻¹	
Farklı dalga boylarındaki yansıtma indisleri	no	ne
1064 nm	1.6551	1.5426
532 nm	1.6750	1.5555
355 nm	1.7055	1.5775
266 nm	1.7571	1.6139
213 nm	1.8465	1.6742
Faz Birleştirme Bölgesi type 1 sHG	410 – 3300 nm	
Faz Birleştirme Bölgesi type 2 sHG	530 – 3300 nm	
Kaçış Açısı	55.9 mrad (type 1 sHG 1064 nm)	
Açısal Akseptans	1.2 mrad × cm (type 1 sHG 1064 nm)	
Termal Akseptans	70 K × cm (type 1 sHG 1064 nm)	
Nonlineerlik Sabiti	d ₂₂ = ±(2.22±0.09) pm/V d ₃₁ = ±(0.16±0.08) pm/V	
Efektif Nonlineerlik Değerleri	d _{oee} = d ₃₁ sinθ – d ₂₂ cosθ sin3φ d _{eeo} = d _{oee} = d ₂₂ cos2θ cos3φ	
teM ₀₀ için 1064 nm'de hasar eşiği	> 0.5 GW/cm ² 10 ns 'de ~ 50 GW/cm ² 1 ps'	

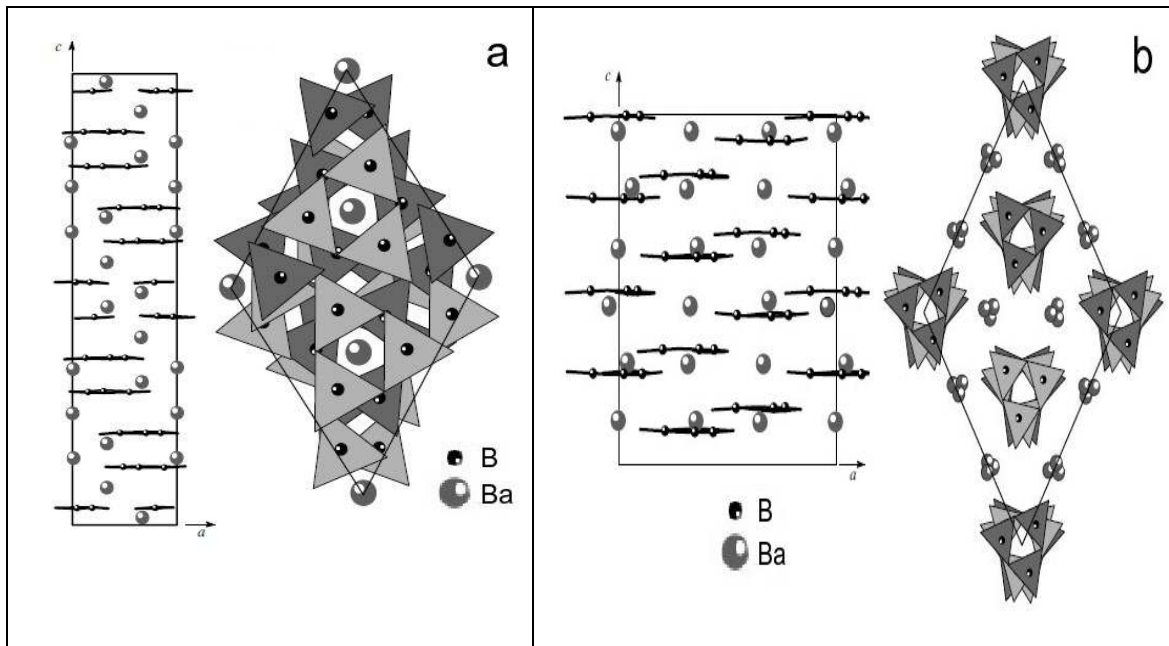
3.2.1 Laser ve Nonlinear Optik Kristaller

Laser ışınlarının teknik uygulamalarda bir çok avantajları bilinmektedir. Bunlardan bazıları sırasıyla: Monokromatik ışık demetlerinin oluşturulabilmesi, farklı frekansta bir çok fazın eşleştirebilmesi, düşük sapma değeri, iyi odaklanabilir oluşları ve yüksek yoğunluklu güç seviyelerine ulaşılabilmesidir. Ancak laser ışınlarının kullanılabilmesi için bazı hallerde, örneğin; yeterli enerji seviyesine sahip istenilen dalga boyunda lazer ışını üretilmesi için uygun ve gerekli malzemeler gerekmektedir. Günlük hayatta cereyan eden bütün optik olaylar lineerdir. Işık bir malzeme ile temas ettiğinde, normal şartlarda gözlemlenen etki gelen ışığın magnetik ve elektrik alan güçleriyle orantılıdır. Meydana gelen bu lineer etkiler sırasıyla aşağıdaki durumlarda gözlemlenebilir: Işık yansiyabilir, kırılabilir, emilir veya saçılabilir. Ancak lineer etkilerde değiştirilemeyen tek şey ışığın dalga boyudur. Bu noktada devreye lineer olmayan optik uygulamalar girmektedir. Lineer olmayan optik kristallerin kullanımıyla lazer ışınlarının dalga boyları değiştirebilir, veya bir çok ışın bir araya getirilerek bir demet oluşturulabilir. Bu sebebledir ki lazer teknolojisinde non-lineer optik kristallerin üretimi, geliştirilmesi ve kullanımı her geçen gün daha da önem kazanmaktadır [86].

3.3 Baryum Metaboratın Kristal Yapı Özellikleri

Susuz baryum metaboratın iki farklı kristal modifikasyonu olan yüksek sıcaklık (α) ve düşük sıcaklık (β) formları arasındaki kristal faz dönüşümünün kontrol altında tutulması çok hassas bir sıcaklık dengesi gerektirmektedir [87]. Baryum metaboratın yapısını oluşturan anyonlarda, bor atomlarını çevreleyen oksijen atomları iki farklı koordinasyon ortamı oluşturabilirler ki bunlar tetrahedral ve trigonal koordinasyon yapıları olup, bor atomlarının elektron orbitallerinin sp^3 - ve sp^2 - hibritleşmesi ile de uyumlu modellerdir [88]. Baryum metaboratın, düşük ve yüksek sıcaklık modifikasyonlarına ilave olarak bir de T-BaB₂O₄ [89], yada (γ)-BaB₂O₄ olarak adlandırılan kararsız bir düşük sıcaklık modifikasyonun varlığı da tespit edilmiştir. Yamaguchi vd. [90] (γ)-BaB₂O₄'ın 600 °C civarında geri dönüşümsüz bir biçimde α -BaB₂O₄'e dönüştüğünü bildirmişlerdir, ayrıca α -BaB₂O₄ ve β -BaB₂O₄ polimorfları arasındaki faz dönüşüm sıcaklığının da 925 °C olduğu bilinmektedir [91].

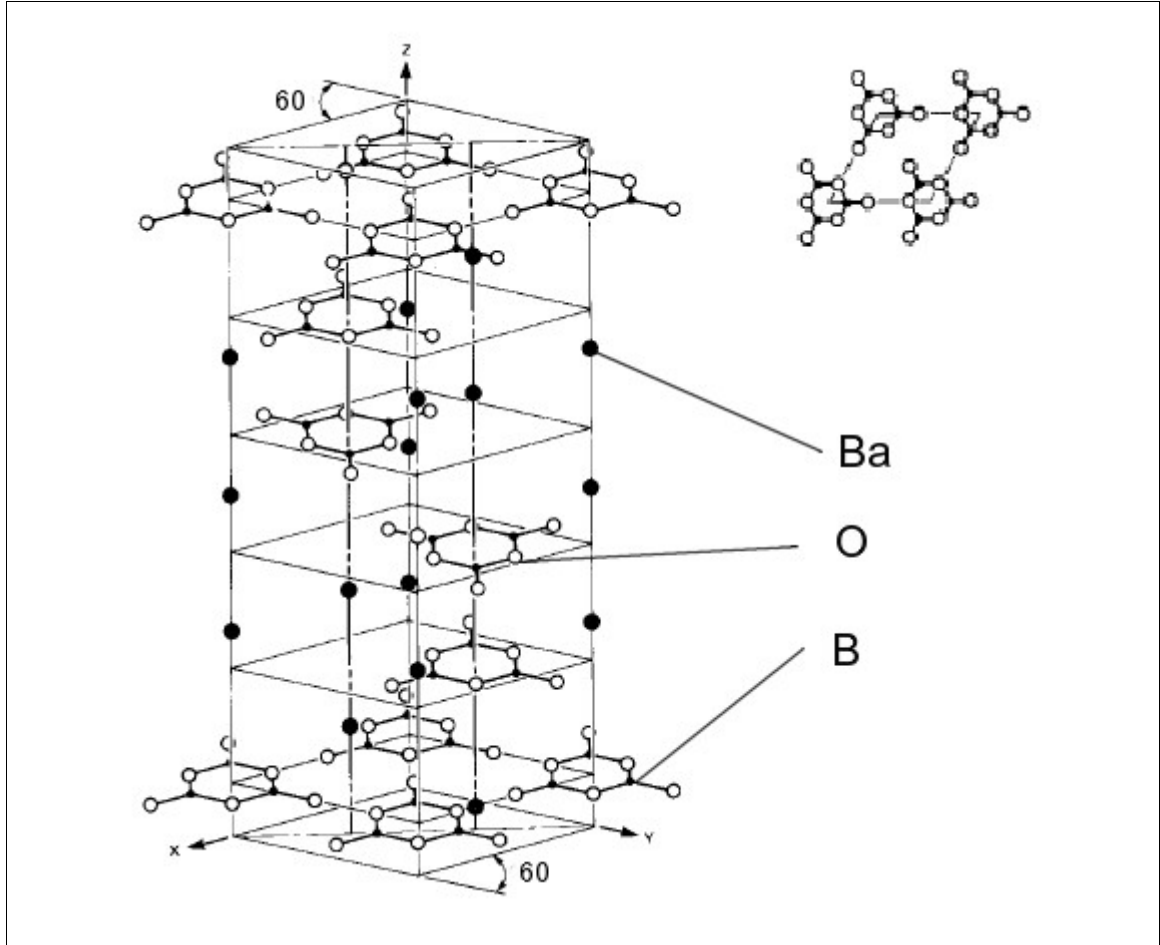
Baryum metaboratın yüksek sıcaklık modifikasyonu olan α -BaB₂O₄'ün kristal yapısı Mighell vd. tarafından belirlenmiştir [92]. Yapılan çalışmaya göre α -BaB₂O₄ (erime noktası: 1095 °C $\pm$ 5) trigonal sistemde sentrosimetrik olarak R3c uzay grubunda kristallenmektedir ve her bir hekzagonal hücre 18 birimlik temel yapılardan oluşmuştur. Yapıdaki anyonlar, her biri üç köşenin ikisinde birbirine bağlanmış, 3'lü BO₃ üçgenlerinden teşekkül edilmiş [B₃O₆]⁻³ gruplarıdır (Şekil 3.1 a) [92] . Düşük sıcaklık modifikasyonu, β -BaB₂O₄'ün kristal yapı oluşumu ilk defa Hübner tarafından monoklinik sistemde uzay grubu C2/c olarak yanlış bir şekilde tespit edilmiştir[93]. Ardından Liebertz vd. yapmış oldukları çalışmalarla bu hatayı düzelterek kristal sistemini ve uzay grubunu sırasıyla unaksiyel, non-sentrosimetrik trigonal ve R3c olarak belirlemişlerdir (Şekil 3.1 b) [94]. Daha sonra Fröhlich [95] tarafından yapılan bir diğer çalışma ile de Liebertz vd. elde ettikleri bulgular desteklenmiştir [69], [96] .



Şekil 3. 1 α ve β -BaB₂O₄ 'ün kristal yapıları. Trigonal kristal yapılı α - BaB₂O₄ (a) ve β -BaB₂O₄ (b) gösterimi. Üçgenler BO₃ gruplarını temsil etmektedir [69]

Esasen β -BaB₂O₄ kristal yapısı, trigonal sistemin birim hücrelerin özel bir dizilişinden teşekkül eden Rombohedral yapıdadır [97], [98]. Her birim hücre altı elemanlı izole (B₃O₆)⁻³ halka gruplarından oluşup, 42 atom ihtiva etmektedir. Fiziksel olarak bu kafes sisteminde Z-eksenine dik durumda konumlanmış birbirlerinden ayrı, düzlemsel iki adet (B₃O₆)⁻³ grubu mevcuttur ve Z-ekseni boyunca birbirlerini çiftler halinde tekrarlar [99] . Bu iyon grupları yan kısımlarından Ba⁺² iyonlarıyla ayrılmışlardır (Şekil 3.2).

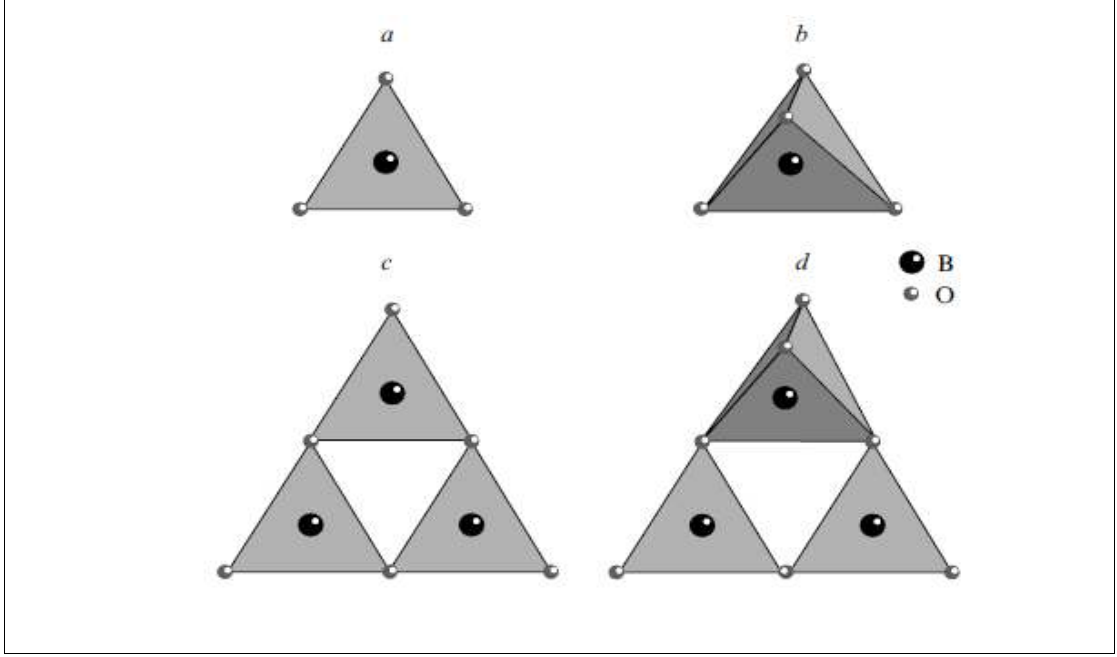
Yapıdaki oksijen iyonlarının yarısı iki adet bor ile komşu iken, yarısı da tek bor ile komşudur. Böylelikle tüm bor iyonları üç bağ yapmış durumdadır.



Şekil 3. 2 β -BaB₂O₄ birim hücre yapısı ve $(B_3O_6)^{3-}$ halkalarının yapıdaki yerleşimi [96]

Yapılan çalışmalar, beta baryum metaboratın sahip olduğu optik özelliklerin kristal yapısının non-sentrosimetrik olmasından ileri geldiğini göstermiştir [91], [100], [101]. Farklı borat tek kristallerinin non lineer optik özelliklerinin kompleks bor-oksijen anyonları arasındaki elektronların konumlarının yer değişimine bağlı olduğu bilinmektedir [69].

Bahsedilen anyonlara verilebilecek en iyi örnek üçgen formundaki $(BO_3)^{3-}$ ve halkalı yapıda olan ve temel yapısını üçlü BO₃ üçgenlerinin oluşturduğu $(B_3O_6)^{3-}$ ve köşelerden birbirine bağlanmış olan tetrahedron BO₄ ve ikili BO₃ üçgenlerinin oluşturduğu $(B_3O_7)^{5-}$ anyonlarıdır (Şekil 3.3) [69].



Şekil 3. 3 Borat kristallerindeki yapısal birimler. BO_3 (a), BO_4 (b), B_3O_6 (c) ve B_3O_7 (d) [69]

Yapısında kristal suyu ihtiva eden baryum metaborat bileşiklerinden, $BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$ ($Ba[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$) kristal yapısının anlaşılması amacıyla Kutschabsky tarafından incelenmiş ve kristal sisteminin monoklinik ve uzay grubunun da $P2_1/C$ olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada yapının bağımsız tetrahedral $B(OH)_4$ gruplarından oluştuğu, her bir baryum atomunun çok yüzeyli bir yapıyla aynı kenar üzerinde bulunan diğer iki baryum atomu ile paylaşılarak sarmal şekilli bir zincir oluşturduğu bildirilmiştir [102].

BARYUM METABORAT ÜRETİM METODLARI

4.1 BaB₂O₄ Üretimi ve Önceki Yıllarda Yapılmış Çalışmalar

Baryum metaborat üretiminde kullanılagelen dört temel yöntem mevcuttur. Bunlar sırasıyla:

- Kristal hidrat formunda sulu çözeltilerden çöktürme ve takiben dehidratasyon
- Alkoksitlerin hidrolizi
- Susuz Yüksek Sıcaklık Sentezi
- Ergitme metodu

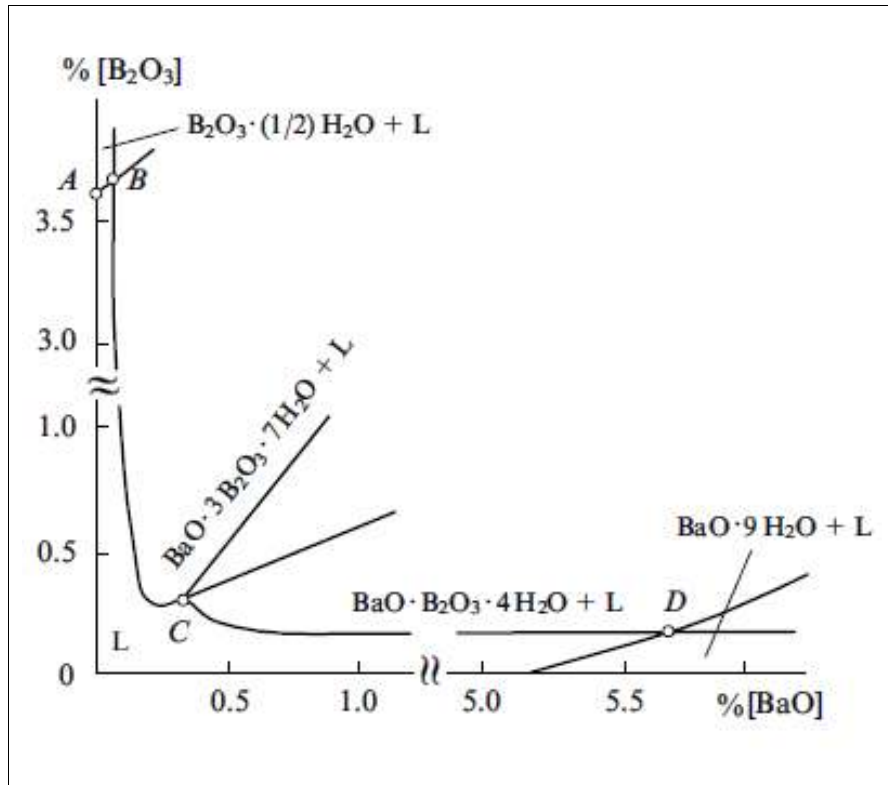
Özellikle son yıllarda laser teknolojisinin gelişimine bağlı olarak, değerlendirmeye alınan son iki yöntem, tek kristal büyütme işlemiyle entegre bir şekilde yapılabilmekte, ancak özel metodlar gerektirdiğinden, uygulanması güç olmaktadır [69].

4.1.1 BaB₂O₄. nH₂O'nun Sulu Çözeltilerden Çöktürülmesi

Baryum metaboratın sentezlenmesi için sulu çözeltilerden BaB₂O₄.nH₂O olarak çöktürülmesini temel alan metodlar uzun yıllardan beri bilinmektedir [28], [29], [48].

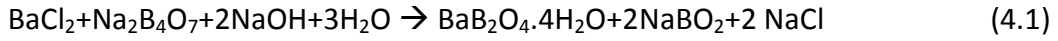
Tek kristal büyütme işleminde başlangıç malzemesi olarak kullanılacak baryum metaboratın üretilmesi için her zaman tavsiye edilmese de, çöktürme işleminde kullanılacak hammaddelerin, çözelti hazırlama ve bunu takip eden işlemlerde safsızlıklarının en iyi şekilde uzaklaştırılabileceği düşünüldüğünde, tek kristal büyütme uygulamaları için yüksek saflıkta ürün elde edilebilecek yöntemler olduğu düşünülmektedir. Çöktürme işlemi sırasında boratlar çözeltiden kristal hidrat olarak

ayrılır. Yapılarındaki bağlı su miktarı reaksiyon şartlarıyla doğrudan ilişkilidir. Ayrıca, reaksiyon şartlarına bağlı olarak amorf yapıdaki ürünlerin de çökmesi mümkündür. Bu amorf yapılar aşırı reaktif olduklarından belirli şartlar altında kristal fazlara dönüşebilirler. Genel anlamda sulu çözeltilerden BaB_2O_4 çöktürülmesi aşırı bazik ortamlarda ($pH > 11$) gerçekleşmektedir [69]. Şekil 4.1’de çözelti ortamında B_2O_3 ve BaO yüzdelere göre, katı halde bulunan baryum borat bileşiklerinin bileşimi verilmiştir.



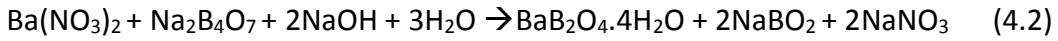
Şekil 4. 1 30°C’deki $BaO-B_2O_3-H_2O$ sistemi (B,C,D ötektik noktalarıdır) [69]

Şekil 4.1’den görülebileceği üzere, bor iyonarı içeren bir çözeltiye baryum iyonları ilavesi halinde (bazik ortamda) B_2O_3 çözünürlüğü hızla azalarak ilk çökecek katı faz $BaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ formülündeki baryum ortaborat heptahidrat olacağı tespit edilmiştir. Çözeltiye baryum iyonu ilavesi devam ettikçe (artan pH değeriyle birlikte) C noktasında $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ bileşimindeki baryum metaborat tetrahidrat çökmeye başlayacaktır. BD eğrisi boyunca kararlı olarak kalan faz $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$ ’dur [52]. Eşitlik 4.1’deki reaksiyonu temel alarak yapmış olduğu çalışmalarda Gode $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$ ’nun kristallenmesinin sodyum borat çözeltilerinde 25 °C civarında olduğunu göstermiştir [69].



Rusyada yapılmış olan bir patent çalışmasında, kristal yapısı oluşmadan çöken baryum metaboratın, kristal yapıya dönüştürülmesi için KOH varlığında borik asit çözeltisiyle ezilmesini önermiş, ancak bu üretim biçiminin veriminin oldukça düşük (%20) olduğu belirtilmiştir [48].

Baryum metaboratı, eşitlik 4.2’de reaksiyon mekanizması gösterilen baryum nitrat ve boraks ile hazırlanmış çözeltilerden de çöktürmek mümkündür:



Liu vd. 0,1 mol/dm⁻³ ‘lük boraks çözeltisine saf etil alkol ve oleik asit ilave edip, ardından aynı konsantrasyondaki baryum nitrat çözeltisi ile karıştırıp, 6 saatlik reaksiyon sonunda mekanik özellikleri geliştirilmiş baryum metaborat elde ettiklerini bildirmişlerdir [103].

Non lineer optik özelliklerinin araştırılması için yapılan bir çalışmada Reddy vd. %0,02mol ‘lük baryum nitrat hekza hidrat ve % 0,01mol’lük Na₄B₄O₇·10 H₂O çözeltilerini hazırlamış ve ardından hazırlanmış çözeltiye %0,001 mol Fe(NO₃)₂ ilave ederek baryum metaboratı çöktürmüşlerdir[104]. Reddy vd. yapmış oldukları bir diğer çalışmada, %0,02mol ‘lük baryum nitrat hekza hidrat ve % 0,01mol’lük Na₄B₄O₇·10 H₂O çözeltileriyle birlikte %0,001mol Co(NO₃)₂ ve Ni(NO₃)₂ çözeltileri kullanarak baryum metaborat sentezlediklerini bildirmişlerdir [105]. Her iki çalışmada da kullanılmış Fe, Co ve Ni dopantlarının baryum metaboratın lümenisans özelliklerini geliştirdiği görülmüştür.

Zou vd. de baryum nitrat ve boraks çözeltileri kullanarak baryum metaborat çöktürmüş ancak lümenisans özelliklerinin geliştirebilmesi için dopant olarak gerekli miktarlarda Eu(NO₃)₃ ve Dy(NO₃)₃ kullanmışlardır[106].

Başlangıç malzemesi olarak H₃BO₃ ve Ba(NO₃)₂·2H₂O kullanarak hazırladıkları çözeltilere, amonyum hydrogon karbonat, dimetil amin ve trietil amin gibi farklı bazlar ilave ederek baryum metaboratın coprecipitation yöntemi ile çöktürülebileceği Zhou vd. tarafından gösterilmiştir[107].

2009 yılında yapmış oldukları bir çalışmada Zhang vd. [108] Ba(NO₃)₂ ve NaBH₄ çözeltileri hazırlayarak 30 dk boyunca karıştırmış, ardından ağzı sıkıca kapalı ve

sızdırmaz bir otoklavda 220 °C 'de 20 saat boyunca reaksiyona sokmuşlardır. Reaksiyon bitiminde süspansiyon halindeki çökeleği filtre edip kurutarak beyaz toz halinde, nano boyutlardaki baryum metaboratı sentezlediklerini yayınlamışlardır.

Ancak yapılmış olan çalışmaların biri hariç hiç birinde, reaksiyon verimlerinden bahsedilmediği dikkat çekmektedir.

4.1.2 Alkoksitlerin Hidrolizi

Son yıllarda 'Soft Chemistry' olarak da adlandırılan bu methodla baryum metaboratın sentezlenmesi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle, stokiometrik oranlarda boron triethoksit ve baryum isopropoksit distile su ile yavaşça hidrolize edilmiş. Elde edilen toz vakum altında 60 °C'de kurutularak gama-BaB₂O₄ kristal modifikasyonundaki ürün elde edilmiştir [90].

Bir diğer çalışmada Maia vd.[109] 70-80 °C sıcaklıklarda sitrik asit çözeltisinde baryum karbonatı çözerek baryum sitearat oluşturmuş. Baryum sitearat homojenize edildikten sonra sitokiyometrik miktarda titanyum isopropoksit ilavesini takiben ortama sorbitol ve borik asit katılmış ve elde edilen reçine 150 °C kurutulmuştur. Çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısı işlemlerin ardında beta-baryum metaborat üretilmiştir.

Nie vd. baryum metaboratı ince film halinde kaplayabilmişler ve bunun için 24 gr'lık metalik baryum pelletini 250 ml, yaklaşık 0,7 molarlık 2-metoksietanolde çözerek bir çözelti hazırlamışlar, ardından hazırlanan bu çözeltiden 10ml alarak 3.54 gr bor tributoksit ile inert azot ortamında karıştırmışlardır. Su ile karıştırdıkları bu çözeltiyi 50 °C'de 24 saat tuttuktan sonra alüminyum üzerine kaplamışlardır. Bu işlemi takiben, 150-250 ve 820 °C de kalsinasyona tabi tutulan numune üzerinde film şeklinde β -BaB₂O₄ kaplanabildiğini bildirmişlerdir [110].

İşleme dahil olan girdilerin fazlalığı ve karmaşık bir reaksiyon süreci göz önüne alındığında, diğer yöntemlere kıyasla daha az tercih edilen bir metottur.

4.1.3 Susuz Yüksek Sıcaklık Sentezi

Baryum metaborat, BaO ve B₂O₃ kullanılarak 1150 °C civarındaki sıcaklıklarda 1-2 saatlik reaksiyon süreleri sonunda direk olarak elde edilebilir. BaB₂O₄ BaCO₃ ve B₂O₃

yada H_3BO_3 karışımından eşitlik 4.3 ve 4.4’de gösterilmekte olan reaksiyon denklemleri uyarınca sentezlenmektedir [111], [112], [113].



Toz karışımı stokiometrik oranlarda alınarak iyice karıştırılır ve sinterleşme sıcaklığına kadar ısıtılır ve ardından eritilir [114], [115], [116]. Eşitlik 4.3’deki reaksiyonu baz alınarak yapılan sentezlerde toz karışımının 800 °C 10 saat sinterlendiği ve ardından 1200 °C 10 dakika tutularak sentezin tamamlandığı bildirilmiştir. Esasen reaksiyonlar platin krozede gerçekleştirilir ancak inert gaz ortamında grafit krozelerde kullanılmaktadır [111], [117].

Liu vd.2011 yılında yaptıkları bir çalışmada borik asit ve baryum karbonat karışımına, Eu_2O_3 (% 99,99 saflıkta) ilave edip ve elektrikli bir fırında 800 °C’de 4 saat boyunca reaksiyona sokmuşlardır. Reaksiyon neticesinde kırmızı fosfor emisyonlu yeni bir $BaB_2O_4:Eu$ yapısı ürettiklerini bildirmişlerdir [118].

Hameed vd. H_3BO_3 , $BaCO_3$ ve BaF_2 karışımını 1100 °C’de platin bir kroze içerisinde 2 saat boyunca reaksiyona sokmuşlar ve ardından hızlı bir şekilde 400-500 °C civarında tavlayıp daha sonra yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutarak, yapılmış olan diğer çalışmalardan farklı olarak, renksiz bir baryum metaborat camı elde etmişlerdir. [119].

Perlov ve Roth [120] β - BaB_2O_4 tek kristali büyütme için yapmış oldukları araştırmada, eşitlik 4.3 ve 4.4’de gösterilmekte olan reaksiyonları temel almışlar ve entegre ettikleri bir sistemle tek kristal büyütme işlemine geçiş yapabilmişlerdir. Yüksek saflıktaki karbonat bileşiklerini kullanarak, klorlu ve nitratlı üretimlere nazaran ürün içerisine çok daha az kirletici maddelerin geçtiğini ve daha saf ürün elde edilebileceğini bildirmişlerdir.

Direkt Czochralski kristal büyütme işleminde başlangıç malzemesi olarak kullanılmak üzere, üretilcek baryum metaborat için yapılmış olan bir çalışmada Itoh vd.[121] baryum oksit, baryum karbonat ve borik asit reaksiyonlarını 1250 °C de gerçekleştirmiş, seçilmiş olan sıcaklığın çok yüksek olmasından dolayı, reaksiyonların hem katı halde, hem de sıvı halde gerçekleşmiş olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, başlangıç malzemesi

olarak direk baryum metaborat kullanılan reaksiyon ile baryum oksit ve baryum karbonatla borik asitin reaksiyona girdiği mekanizmalardan elde edilen kristallerin boyutlarının birbirinden oldukça farklı olduğunu, baryum metaboratın eritilmesiyle elde edilen kristallerin göreceli bir şekilde büyük olup tanecik boyutlarının ortalama olarak 0,5x0,5x0,2 mm dolayında olduğunu tespit etmişlerdir.

4.1.4 Ergitme Metodu

Baryum metaborat eriyiklerdeki değişim reaksiyonları ile uzun zamandan beri sentezlenebilmektedir [121]. Önerilen reaksiyon mekanizmalarından bir tanesi eşitlik 4.5’de gösterilmiştir.



Sodyum klorürün erime sıcaklığını düşürücü bir etkisi olduğu ve reaksiyon ardından yıkanarak ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabileceği bildirilmiştir [69].

Sulu çözeltilerden çöktürme metodu ile temelde benzerlikler gösteren diğer reaksiyon mekanizmaları da eşitlik 4.6 ve 4.7’de ifade edilmektedir.



Reaksiyon ortamdaki baryum klorürün aşırı miktarları flux (akışkanlaştırıcı) olarak görev almaktadır. Ergitme metoduyla yapılan çalışmalarda reaksiyon 1000 °C’de platin bir kroze içinde 2 saatte gerçekleştirilerek baryum metaborat üretilmektedir [69].

Günümüzde ergitme metodunun kullanıldığı sistemlerin hemen hemen hepsinde entegre bir tek kristal büyütme sistemi bulunmaktadır ve BBO tek kristalleri Czochralski kristal büyütme metodunun yanında daha büyük kristallerin üretilebildiği TSSG (Top Seeded Solution Growth) veya HTS (High Temperature Solution Growth) yöntemiyle üretilmektedir [122], [123]. Bu amaçla ergitme yönteminin kullanıldığı durumlarda BaO-B₂O₃-S sistemi uygulanmaktadır. Buradaki S eriyikteki solvent görevini üstlenen bir bileşiktir. Günümüzde solvent olarak CaCl₂, BaCl₂, NaCl [124], Na₂O-NaF [125], [126], Na₂SO₄ ve CaF₂ kullanılmaktadır [127], [128].

Gualtieri ve Chai, yapmış oldukları çalışmalarında 177,6 gr BaCO_3 , 62,7 gr B_2O_3 10 gr Na_2CO_3 ve 107,5 gr NaCl kullanarak bir karışım hazırlamışlar ve ardından platin bir krozeeye koyarak, karbonatlı bileşiklerde karbon dioksit gazının çıkışını sağlayabilmek için düşük ısıtma hızlarında 600 °C'ye kadar ısıtmışlardır. Sonrasında dört saat içinde 950 °C'ye ısıtarak bu sıcaklıkta 20 saat bekletip karışımın homojen hale gelmesini sağlamışlardır. Yapılan işlemlerin ardından β - BaB_2O_4 ürettiklerini bildirmişlerdir[124].

2006 yılında Tsvetkov tarafından yürütülen bir dizi deneysel çalışmada [129], başlangıç malzemesi olarak, baryum karbonat, sodyum karbonat ve borik asit seçilmiş, bileşimi $(0.46\text{--}0.45)\text{BaO} / (0.44\text{--}0.45)\text{B}_2\text{O}_3 / 0.1 \text{Na}_2\text{O}$ oranlarında hazırlanmıştır. Ölçüleri $(100\text{--}120) / (120\text{--}140)$ mm olan platin krozenin 2/3 ünü kaplayacak şekilde doldurulmuş ve TSSG yöntemiyle BBO tek kristalini büyötmüşlerdir.

YENİ NESİL ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

5.1 Ultrasonik Üretim Sistemleri ve Esasları

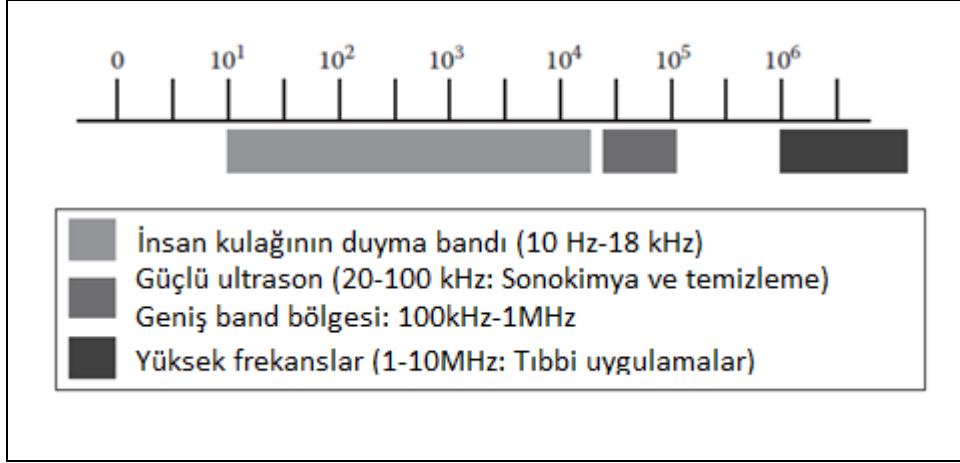
Ses, katı, sıvı ve gaz ortamlarında sıkışma ve gevşeme döngüleriyle ilerleyebilen basınç dalgalarından oluşmaktadır [130] .

Ultrasound (Ultrases) bölgesi, insan kulağının duyabileceği frekanslardan çok daha yüksek frekans bölgesinde yer alan, genel manada 20KHz (20.000 Hz=Herz= saniyedeki döngü sayısı) ve üzerindeki frekanslara sahip olan ses dalgalarının mevcut olduğu spektrum bölgesi olarak tanımlanmaktadır (Şekil 5.1) [131], [132], [133].

Ultrasonik ses dalgaları günümüzde fiziksel ve kimyasal proseslerin etkilerini arttırmak için, çok çeşitli uygulamalarda ve birbirinden farklı bir çok alanda kullanılmaktadır [134], [135].

Ultrason frekans bölgesi iki kısım altında incelenebilir:

- 20 ve 100 kHz arasında kalan, kimyasal sentezler ve proseslerde kullanılmaya elverişli olan bölge (Power Ultrasound Range)
- Çok daha yüksek frekanslarda (yaklaşık 5MHz.) ve kavitasyon etkisine sebep olmaya yetecek kadar güçlü olmayan, tıbbi tanı ve teşhislerde kullanılmaya uygun olan bölge [131].



Şekil 5. 1 Ses dalgası spektrumu (Skala Herz birimindedir) [130]

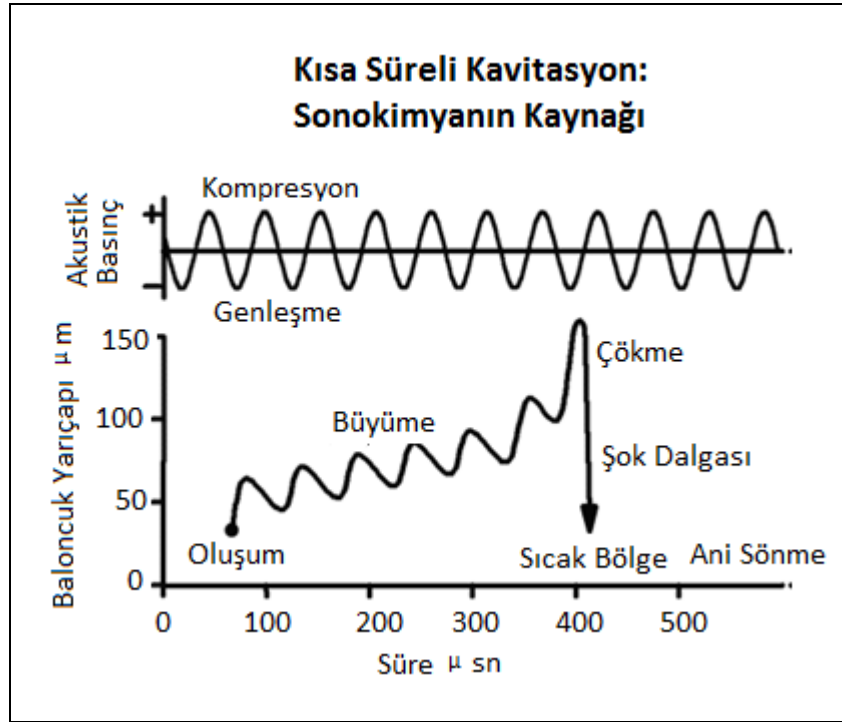
20 kHz'lık bir ses dalgasının nasıl bu kadar güçlü bir etkiye sahip olabileceğini anlamak üzere bir çok araştırma yapılmış ve yapılan bütün bu araştırmalarda, ultrasonik ses dalgalarının asıl etki mekanizmasının sıvı içinde oluşan, büyüyen ve çöküşe gecen baloncuklar olduğu kabul edilmiştir. Baloncukların büyümesine sebep olan durum, çözelti buharının hızla baloncuk hacmine doğru difüze olmasıdır [136].

Ultrasonik ses dalgalan sıvı ortam içinde kavitasyon olarak bilinen bir olay meydana getirmektedir. Bu olay ses dalgalarının sıvı içinde ilerlerken oluşturduğu basınç ve gevşeme evrelerinde, sıvı moleküllerinin ayrılarak oyuklanması, baloncuklar oluşturması ve hızla büzülerek dağılmasıyla ortaya çıkmaktadır. Bu sırada, oyuk içerisinde çok yüksek basınç ve sıcaklık değerleri meydana gelmektedir. Oyuğun çökmesi ile şok dalgalan ve sıvının yüksek hızlı mikrojetleri oluşmaktadır [137]. Akustik kavitasyon, yoğunlaşmış enerji ortamı sunan ve çok çeşitli kimyasal reaksiyonların yürütülmesinde kullanılabilen etkili bir yöntemdir [138].

Bu kabarcıkların çöküşü, adyabatik sıkışma yada şok dalgaları ile lokal sıcak bölgeler oluşmasına sebep olur. Sıcak bölge mekanizması olarak adlandırılan teoride, baloncukların çöküşü esnasında çok dar lokal bölgelerde binlerce kelvin derece (5000 K ve üzeri) gibi yüksek sıcaklık ve binlerce atmosferlik (2000 atm'den daha yüksek) yüksek basıçlara erişilebildiğini açıklamaktadır [136], [139], [140], [141].

Baloncukların bu çöküşü, nano saniyeden daha küçük bir zaman diliminde 10^{11} K/s 'lik aşırı soğuma değerinin de elde edilmesine sebep olmaktadır [142], [143], [144], [145], [146].

Şekil 5.2’de sıvı ortamda ultrasonik etki ile oluşan akustik kavitasyon balonlarının oluşum ve çöküş mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 5. 2 Akustik kavitasyon balonlarının oluşumu ve çöküşü

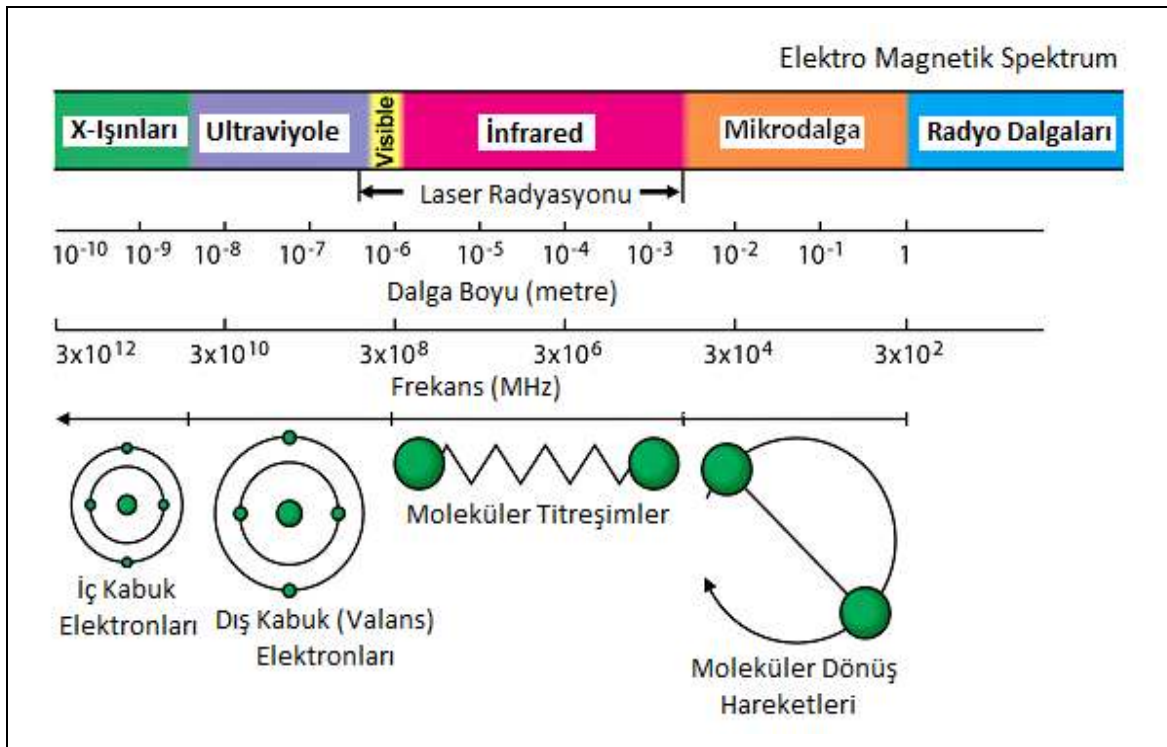
Günümüzde ultrasonik kavitasyon, çeşitli nano boyutlu malzemelerin üretilmesi için çok ilgi çekici imkanlar sunmaktadır[147], [148]. Eşsiz reaksiyon etkisi nedeniyle son yıllarda malzeme bilimindeki kullanım alanlarında çok hızlı büyüme gözlenmiştir[149]. Bu yöntemin avantajları; reaksiyon hızının yüksek oluşu, kontrol edilmesi kolay reaksiyon şartları, uniform biçimli, boyut dağılımı düzgün ve yüksek saflıkta nano malze üretilebilme imkanını sağlamasıdır [150], [151].

Akustik kavitasyon, hızlı ve temiz bir üretim ortamı sağladığından günümüze yeni yeni ilgi duyulmaya başlanan ‘Yeşil Kimya’ üretimlerine hızlı bir şekilde adapte edilmiştir. Sono kimyasal üretimler yeşil kimya sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında aşağıda sıralanan bir çok benzer yönleri sebebiyle tercih edilmektedir [131, 152, 153]:

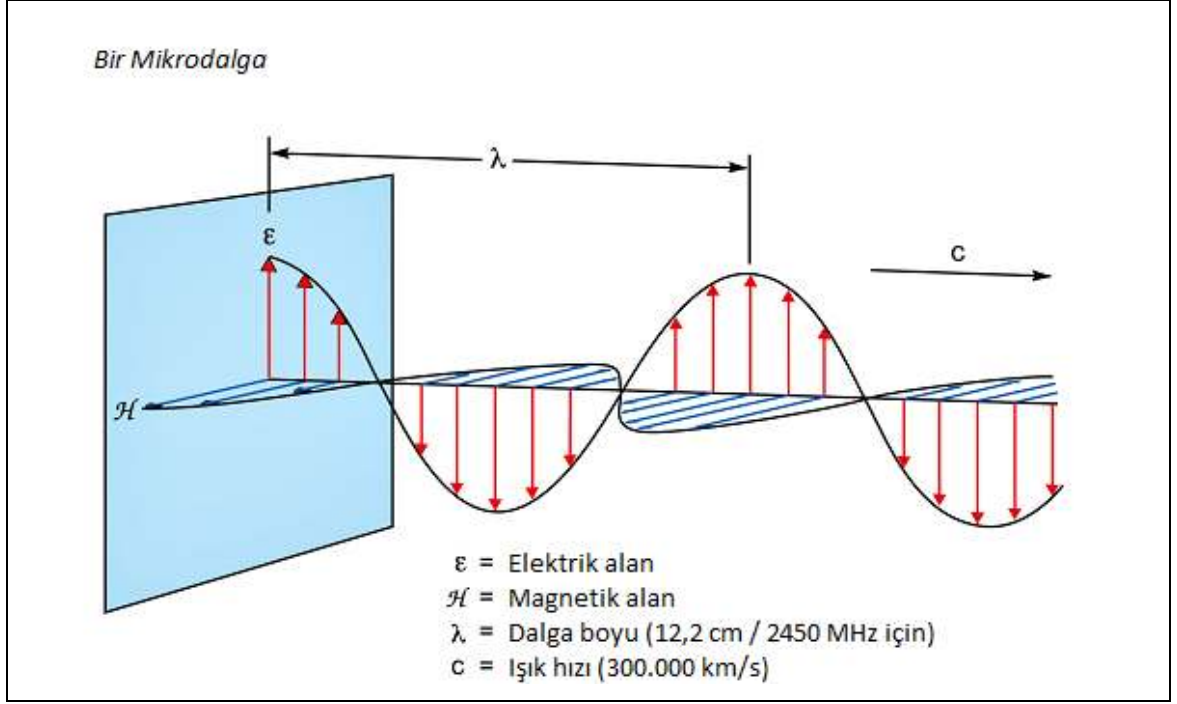
- Çevreyle dost zararsız çözücülerin sıklıkla kullanılabilmesi
- Ürünler bazında seçiciliği arttırılmış yeni reaksiyon şartlarının geliştirilmiş olması
- Kimyasal dönüşümler için gerekli enerji tüketiminin az olması

5.2 Mikrodalga Üretim Sistemleri

Elektromanyetik spektrumun mikrodalga alanı; 1mm -1m boyundaki dalgaların (frekansları sırasıyla 300 GHz - 300 MHz arasında) oluşturduğu bölgedir (Şekil 5.3). Konutlarda ve endüstriyel alanda kullanılan fırınlar genellikle 12.2 cm dalga boyuna ve $1.02 \cdot 10^{-5}$ eV enerjiye karşılık gelen 2.45 GHz frekansta çalışırlar. Mikrodalgalar; ultraviyole, görünür yada infrared ışık gibi diğer elektromagnetik dalgalardan daha düşük enerjiye ve daha yüksek dalga boyuna sahiptir. Şekil 5.4'te görüldüğü gibi mikrodalgalar, elektrik ve magnetik alan komponentleri ihtiva eden elektromagnetik dalgalar olduklarından, birbirine dik yönde etkiyen elektrik ve magnetik alan bileşenlerine sahiptirler [154], [155], [156]. Spektrumun bu bölgesinde yer alan elektromanyetik enerjinin moleküler yapı üzerinde herhangi bir etkisi olmamakla beraber, sadece moleküler rotasyonu etkilediği bilinmektedir. Enerji sadece elektrik alan üzerinde taşındığından, magnetik alanın kimyasal reaksiyonlar üzerinde herhangi bir etkisi yoktur [157].



Şekil 5. 3 Elektro manyetik spektrum [157]

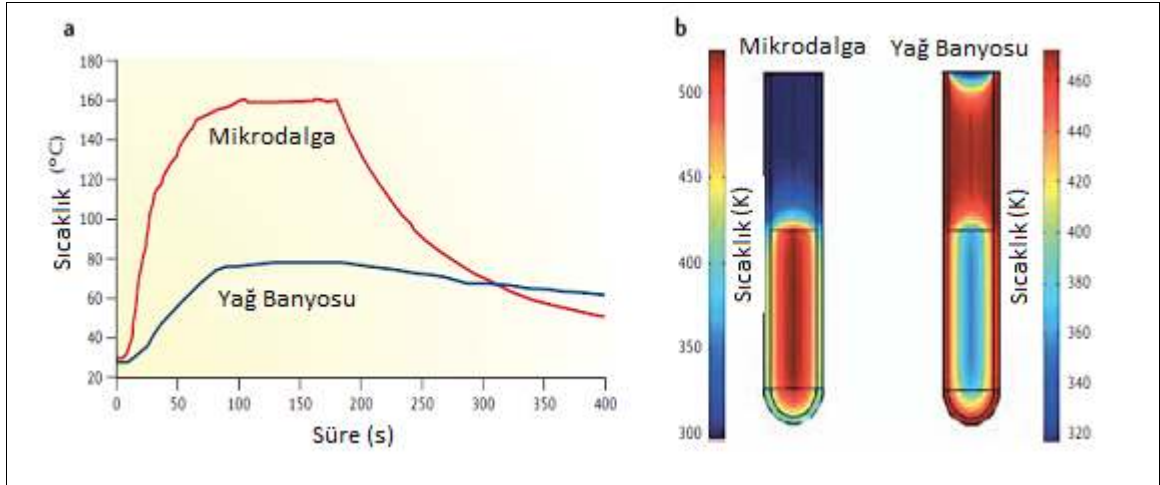


Şekil 5. 4 Mikrodalgayı oluşturan elektrik ve magnetik alan bileşenleri [157]

Mikrodalga ısıtma, numunenin derinliklerine nüfuz edebilen elektromanyetik enerji formunda olduğu için klasik ısıtmadan farklıdır [158]. Klasik ısıtma sistemleri taşınım (konveksiyon), iletim (kondüksiyon) ve yayılma gibi standart ısı transfer mekanizmasından geçerek numuneyi dışarıdan ısıtırken, mikrodalga ile ısıtma seçimli ve matriksteki bazı fazların diğerlerinden çok daha hızlı ısınabilmesi avantajına sahiptir. Şekil 5.5 'de mikrodalga ve konvensiyonel teknikler kullanılarak yapılan bir ısıtmanın hızı ve sıcaklık profili görülmektedir.

Mikrodalgalar, iyonik parçacıkların göçü ve/veya dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler bir harekete sebep olurlar. Dolayısıyla, iyonik iletim ve dipolar rotasyon mikrodalga enerjisi kaybının (malzemedeki enerji dağılımı) iki önemli mekanizmasını oluşturmaktadır. Şekil 5.6'de iyonik iletim uygulanan elektromanyetik alandaki çözünen veya titreşen iyonların göç etmesini, dipol rotasyon ise polarize olmuş moleküllerin bir düzene (hizaya) sokulması gösterilmektedir [159]. Bir malzemeyi mikrodalga ile ısıtma işlemi büyük oranda malzemenin tüketme (dissipation) faktörüne (dielektrik kayıp tanjantı, $\tan\delta$) bağlıdır.

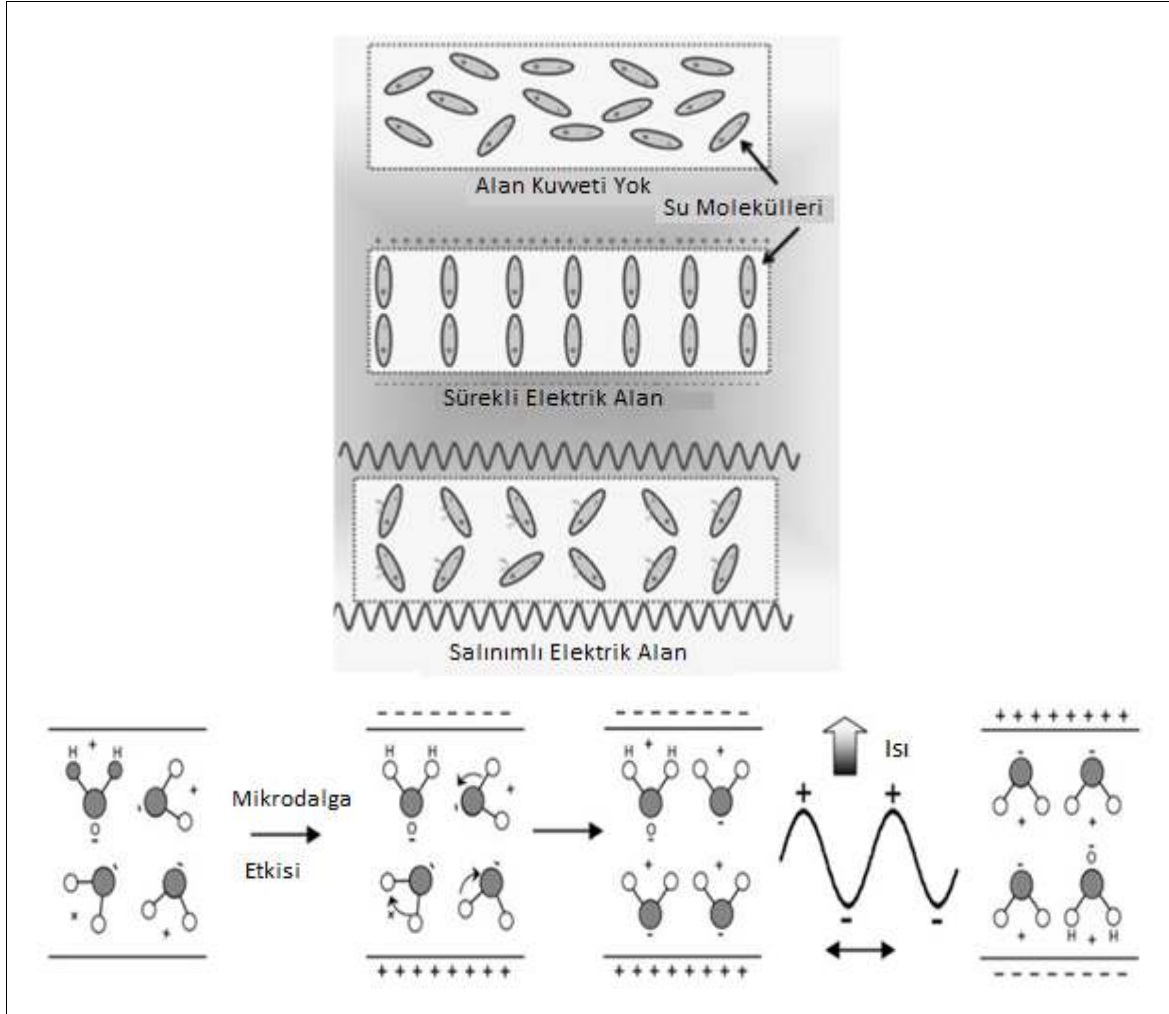
Belirli bir frekans ve sıcaklıkta elektromanyetik enerjinin ısı enerjisine dönüştürülme yeteneği olan bu faktör, malzemenin dielektrik kaybı veya “kayıp” faktörünün (ϵ'') dielektrik sabitine (ϵ') oranı [$\tan\delta = (\epsilon'' / (\epsilon'))$] olarak ifade edilir.



Şekil 5. 5 Etanole ait mikrodalga ve yağ banyosuda elde edilen veriler. (a)Isıtma hızı ve (b) sıcaklık profilleri [160]

“Relatif geçirgenlik” olarak da tanımlanan dielektrik sabiti (ϵ'), mikrodalga enerjisinin malzeme içerisinden geçmesi esnasında bu enerjinin malzeme tarafından tutulabilme/ alıkoyma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Bu büyüklük, enerjinin ne kadarının malzeme tarafından adsorplanıp ısıya dönüştüğünü ve ne kadarının hava-malzeme ara yüzeyinde yansıdığını göstermektedir [161], [162].

Dielektrik (kayıp) faktörü (ϵ'') ise malzemenin enerjiyi tüketmesinin bir ölçüsüdür. Diğer bir deyişle, “kayıp” faktörü, giren mikrodalga enerjisinin malzeme içinde ısı olarak tükenmesiyle kayıp miktarını vermektedir. Kayıp kelimesi malzemeye nüfuz edip ısı olarak dağılan kayıp mikrodalga enerjiyi göstermek amacıyla kullanılmaktadır ve malzemenin, gelen enerjinin ne kadarını ısıya çevirebildiğinin bir göstergesidir. Bu nedenle, yüksek “kayıp” faktörlü bir malzeme mikrodalga enerji ile kolayca ısıtılabilir [163], [164].



Şekil 5. 6 Mikrodalga'nın sulu çözeltilerdeki reaksiyonlar üzerindeki etkisi [165]

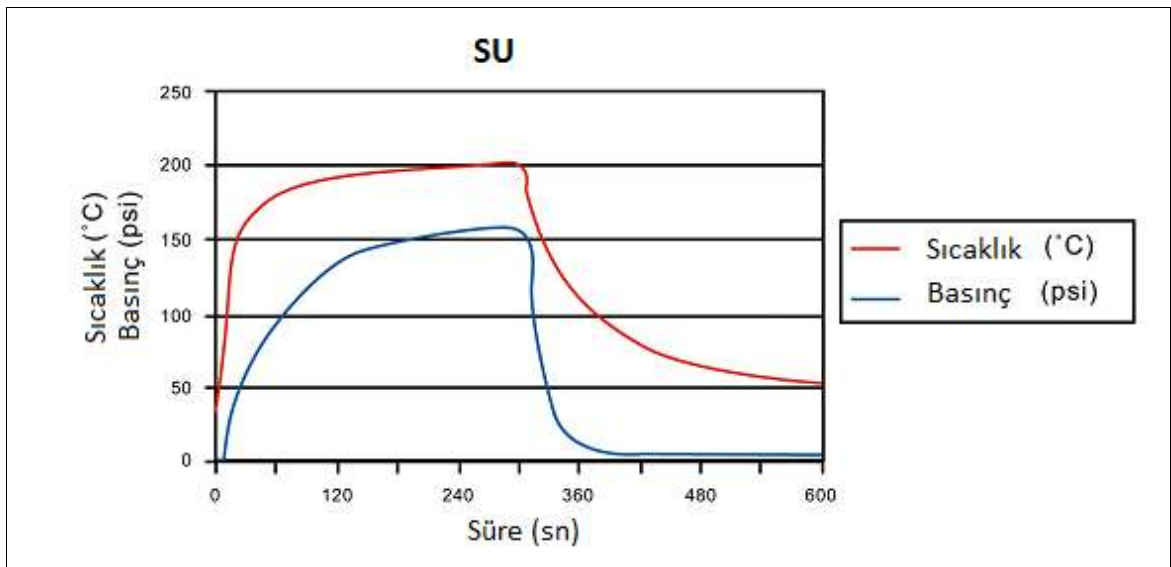
Malzemeler mikrodalga ile etkileşimleri bakımından üç kategoriye ayrılabilir, bunlar sırasıyla; mikrodalga'nın herhangi bir kayba uğramadan geçtiği geçirimli (transparan) düşük kayıp değerine sahip malzemeler, mikrodalgaların nüfuz edemediği yansıtıcı malzemeler ve dielektrik kayıp faktörü değerine bağlı olarak mikrodalgayı absorbe eden (soğuran) yüksek kayıplı malzemeler. Bir malzemenin farklı dielektrik özellikte iki veya daha çok faz içermesi durumunda, mikrodalga enerjinin geçirimli fazdan geçerken soğurucu fazı seçimli olarak ısıtabildiği dördüncü bir kategori (karma) oluşmaktadır [166], [167].

Çizelge 5.1'de farklı hacimlerde alınan suyun 300W'lık mikrodalga enerjisi neticesinde kaynama noktasını geçen sıcaklıklardaki buhar basınçları ve şekil 5.7'de zamana bağlı olarak 3ml hacimdeki suyun sıcaklığı ve basıncındaki değişimi ifade eden grafik gösterilmektedir.

Çizelge 5. 1 Spesifik sıcaklıklarda farklı hacimlerdeki suyun sıcaklığa göre basınçlardaki değişimi [160]

Solvent (kn) ve Hacim	Sıcaklık (°C) / Basınç (psi)	kn + 10°	kn + 25°	kn + 50°
Water (100)				
1 mL	Sıcaklık	110	125	150
	Basınç	5	16	46
3 mL	Sıcaklık	110	125	150
	Basınç	8	17	46
5 mL	Sıcaklık	110	125	150
	Basınç	12	20	46

kn: Kaynama Noktası



Şekil 5. 7 3ml suyun 300W mikrodalga güç altında zamana karşı sıcaklık ve basınç eğrileri [160]

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Hammaddeler ve Kimyasallar

6.1.1 Bor Bileşikleri

Baryum metaborat üretiminde bor kaynağı olarak üç farklı bor bileşiği kullanılmış olup bunlar sırası ile; boraks dekahidrat, borik asit ve sodyum metaborat tetrahidrattır. Boraks dekahidrat ve borik asit Eti Bor İşletmelerinden temin edilmiş olup %99 saflıktadır ve herhangi bir numune hazırlama işlemine tabi tutulmadan direkt olarak kullanılmışlardır. Sodyum metaborat tetrahidrat Sigma Aldrich markalı olup analitik saflıktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan bor kaynaklarına ait kimyasal bileşimler Çizelge 6.1' de gösterilmektedir.

Çizelge 6. 1 Kullanılan bor bileşikleri, formül ve bileşimleri

BİLEŞİK	FORMÜL	% BİLEŞİM
Boraks Dekahidrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	B_2O_3 :36,47; Na_2O :16,24
Borik Asit	H_3BO_3	B_2O_3 56,25
Sodyum Metaborat Tetrahidrat	$\text{NaBO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	B_2O_3 : 64,2

6.1.2 Baryum Kaynakları ve Diğer Kimyasallar

Yapılan üretimlerde baryum kaynağı olarak baryum klorür dihidrat ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve baryum karbonat (BaCO_3) tercih edilmiştir, yardımcı kimyasal olarak Merck markalı %97 saflıktaki sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

Çizelge 6. 2 Kullanılan kimyasallara ait üretici firma ve safiyet bilgileri

BİLEŞİK	Safiyet	Üretici Firma
Baryum Klorür Dihidrat	% 99	Merck
Baryum Karbonat	% 99	Carlo Erba
Sodyum Hidroksit	% 97	Merck

6.2 Enstrümental Analiz Cihazları

6.2.1 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin ve elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde, $10^\circ - 60^\circ$ açı aralığında $\text{CuK}\alpha$ tüpünde $\lambda=0.15418$ nm dalgaboyunda üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir. Toz halindeki numuneler alüminyum numune kalıbına alınmış ve düz bir yüzey elde edilmesine özen gösterilerek analize hazır hale getirilmiştir. $0,01\ 2\theta^\circ$ adım sayısında ve 1,2 sn tarama zamanında XRD analizleri yapılmıştır.

6.2.2 Diferansiyel Termal Analiz / Termogravimetri Cihazı (DTA / TG)

Malzemelerin termal analizinde Perkin Elmer Pyris Diamond DTA / TG cihazı kullanılmıştır. Cihaz, analizlerden önce indiyum metalinin erime noktasına göre kalibre edilmiştir. Numunelerin termogravimetrik analizleri, platin krezelerde, $10\ ^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızında, $18 - 750\ ^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

6.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin mikroskopik yapıları CamScan / Apollo 300 marka SEM cihazı ile incelenmiştir. SEM analizinden önce numuneler havanda hafifce ezilmiş ve toprakların dağılmaları sağlanmıştır. Numuneler, özel yapışkan bant ile cihazın örnek kabına sabitlenmiş, banta yapışmadan kalan kısımların uzaklaştırılması için basınçlı inert gaz ile numune kabı temizlenmiş ve ardından altın ile kaplanarak iletkenliği sağlanan numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır. Görüntüsü alınacak numunenin tanecik boyutuna bağlı olarak, 5000, 20000 ve 40000 kez büyütülerek görüntüler kaydedilmiştir.

6.2.4 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Numunelerin FT-IR spektrokopisi Perkin Elmer Spectrum One marka cihazda yapılmıştır. Örnekleri analize hazır hale getirebilmek için potasyum bromür (KBr) ile kütleli olarak 1:100 oranında seyreltilmiş ve ardından pellet haline getirilmiştir.

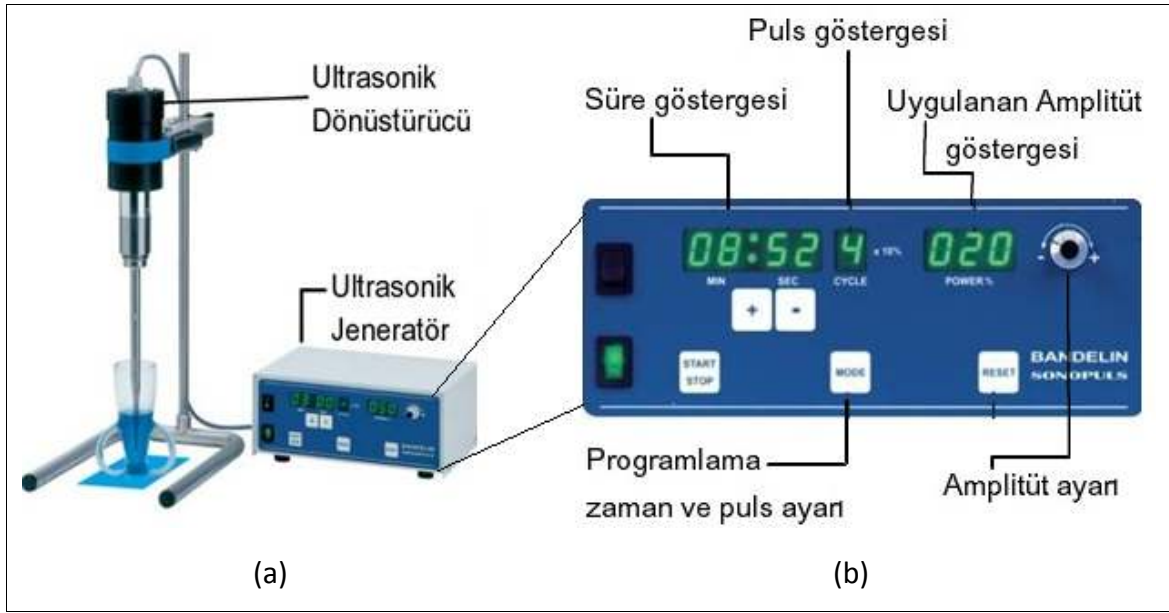
Pellet yapılırken, pelletlerin mümkün olduğunca saydam halde olmasına ve pellet üzerinde bölgesel birikmelerin meydana gelmemesine özellikle dikkat edilmiştir. Numuneler KBr ile pellet yapılmadan önce, KBr etüvde kurutulularak nem uzaklaştırılmıştır.

Analizden önce cihaz KBr ile background alınarak kalibre edilmiştir. Ardından cihazın ATR aparatı çıkartılarak, ışınların seyreltilmeden direk numune üzerine düşmesi sağlanmıştır. IR spektrumu $4000 - 375 \text{ cm}^{-1}$ spektrum bölgesinde, oda sıcaklığında ve 4 cm^{-1} lik adımlarda alınmıştır.

6.3 Ekipmanlar

6.3.1 Ultrasonik Jeneratör ve Dönüştürücü

Yapılan deneysel çalışmalarda maksimum 70 W güçte çalışabilen, ultrasonik güç değeri, süre ve puls ayarlarının dijital olarak ayarlanabildiği, titanyum booster uçlu, 50 ml sıvı hacim değerine kadar efektif çalışma kapasitesine sahip, otomatik kontrollü Bandelin marka ultrasonik prop düzeneği kullanılmıştır (Şekil 6.1).



Şekil 6. 1 Ultrasonik düzenek. (a) Genel görüntü, (b) jeneratör kontrol paneli

6.3.2 Etüv

Çözelti ortamından çöktürme yapılarak elde edilen ürünlerin, ve yıkanan numunelerin kurutulması amacıyla Binder ED23 marka elektronik sıcaklık ve süre kontrollü maksimum 300 °C sıcaklık değerinde çalışabilen etüv kullanılmıştır.

6.3.3 Mikrodalga Fırın

Mikrodalga sentezi ile yapılan baryum metaborat üretimini kapsayan deneysel çalışmalarda, ev tipi Beko marka, 2450 MHz frekanslı, 90 – 600 W güç aralığında çalışan zaman ayarlı mikrodalga fırın kullanılmıştır.

6.3.4 Bilyalı Mekanik Öğütücü

Reaktanların reaksiyona hazır hale getirilebilmesi için, paslanmaz çelik öğütme hazneli ve çelik bilyeli, salınlımlı Retsch MM400 model mekanik öğütücü kullanılmıştır (Şekil6.2).



Şekil 6.2 Mekanik öğütücü

6.3.5 Yüksek Sıcaklık Fırını

Baryum metaborat üretimi için katı hal sentez yönteminin incelendiği deneylerde 1600 °C sıcaklığa kadar çıkabilen, Kanthal Globar serisi Silicon Carbide ısıtma elemanlarının kullanıldığı standart seri Protherm marka kamara fırını ile çalışılmıştır.

6.3.6 Laboratuvar Malzemeleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün cam malzemeler, teraziler, termometreler pH metreler ve diğer elektrikli cihazların tümü, yetkisi olan bir firma tarafından kalibre edilmiştir.

6.4 Deneysel Yöntem

Baryum metaborat üretimini gerçekleştirebilmek ve üretim verimini belirleyebilmek için üç farklı bor kaynağı seçilmiş ve bu konudaki temel belirleyici noktalardan bir tanesi, tek bir hammaddeye bağlı kalmadan üretimin devamlılığını sağlayabilmek olmuştur. Ülkemizin bor rezervleri göz önüne alındığında, baryum metaborat üretim mekanizmasına uygun olduğu bilinen, sulu çözeltilerinde bazik karakter gösteren ve sodyum içerikli bir bor bileşiği olan boraks dekahidrat deneylerde kullanılmıştır. Ayrıca çözeltilerinde yine bazik özellikler gösteren bir diğer sodyum içerikli bor bileşiği olan ancak daha rafine bir ürün olması sebebiyle sodyum metaborat tetrahidrat ikinci bor

kaynağı olarak seçilmiştir. Çözelti ortamında zayıf asit karakter göstererek diğer iki seçilmiş bor kaynağından farklı olan borik asit yapılan deneysel çalışmalarda üçüncü bor kaynağı olarak tercih edilmiştir. Baryum kaynağı olarak seçilen kimyasallardan baryum klorür dihidratın kolay temin edilebilir ve ekonomik oluşu ayrıca çözünürlüğünün oldukça yüksek olması, sulu çözelti deneylerinde tercih edilmesindeki en önemli kriter olmuştur.

Farklı kompozisyonlardaki bor bileşiklerinden baryum metaborat üretiminde uygulanan deneysel yöntemler üç ana başlık altında incelenmiştir:

1-Sulu Çözeltilerden Çöktürme

- a- Ultrasonik Destekli Çöktürme
- b- Mekanik Karıştırılmalı Çöktürme

2- Mikrodalga Destekli Üretim

3- Yüksek Sıcaklık Katıhal Üretimi

Tez çalışması kapsamında, baryum metaborat üretiminde bor kaynağı olarak kullanılmak üzere farklı kompozisyonlardaki borat bileşiklerinden yukarıda özetlenen sentez metodları kullanılarak BaB_2O_4 üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan borat bileşikleri, baryum bileşikleri, formülleri ve uygulanan yöntemler Çizelge 6.3 'de verilmektedir.

Çizelge 6. 3 Uygulanan yöntemlere göre borat ve baryum bileşikleri

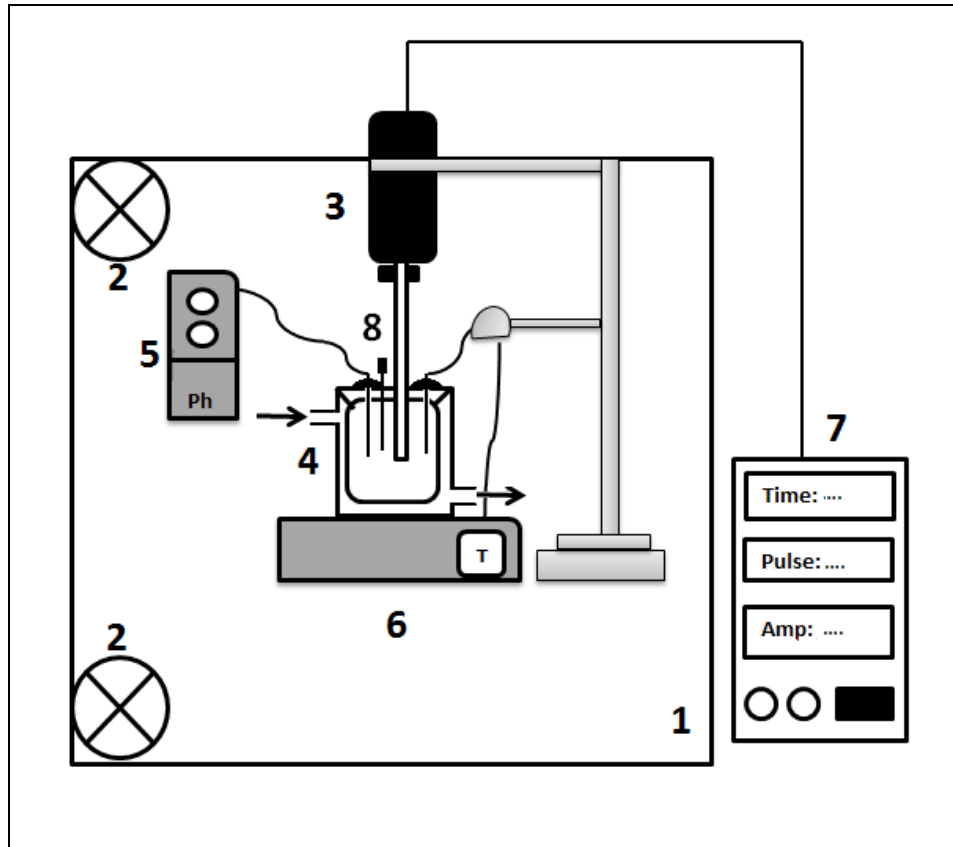
YÖNTEMİN ADI	BORAT BİLEŞİĞİ ve FORMÜLÜ	BARYUM BİLEŞİĞİ
Ultrasonik destekli çöktürme Mekanik karıştırılmalı çöktürme	Borik asit / (H_3BO_3) Boraks dekahidrat / ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) Sodyum metaborat tetrahidrat / ($NaBO_2 \cdot 4H_2O$)	Baryumklorür Dihidrat ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)

Çizelge 6.3 (devam)

Mikrodalga destekli üretim	Borik asit (H_3BO_3) Boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Sodyum metaborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	Baryumklorür Dihidrat ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Yüksek sıcaklık katı hal üretimi	Borik asit (H_3BO_3)	Baryum karbonat (BaCO_3)

6.4.1 Ultrasonik Destekli Çöktürme Yöntemi

Ultrasonik destekli çöktürme yöntemiyle baryum metaborat üretiminde kullanılan deney düzeneği şekil 6.3'te görülmektedir.

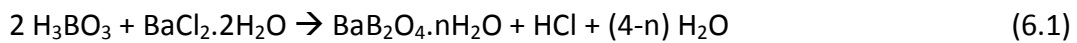


Şekil 6. 3 Ultrasonik destekli çöktürme deney düzeneği

Şekil 6.3'te gösterildiği üzere, çevresel faktörlerden en az şekilde etkilenmesi için deney düzeneği bir kabin (1) içine yerleştirilmiş ve sıcaklık kontrolünün daha sağlıklı yapılabilmesi için ortam hava fanlarıyla (2) desteklenmiştir. Ultrasonik dönüştürücü (3) reaksiyonun gerçekleşeceği ve elektronik sıcaklık kontrollü elektrikli ısıtıcı (6) üzerinde bulunan reaktörün (4) merkezini ortalayacak şekilde konumlandırılmış ve pH metre (5) ile NaOH (8) girişi ultrasonik probun çalışmasını etkilemeyecek şekilde deney düzeneğine ilave edilmiştir. Ultrasonik sistemin süre, güç ve puls gibi çalışma şartları ultrasonik jeneratör (7) üzerinden ayarlanmıştır.

6.4.1.1 H₃BO₃'den Ultrasonik Çöktürme Yöntemi ile BaB₂O₄ Üretimi

Borik asitin bor kaynağı olarak seçildiği ultrasonik destekli çöktürme deneylerinde eşitlik 6.1'de ifade edilen reaksiyon denklemine göre stokiyometrik oranlarda alınan reaktanlar, her hangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmışlardır. Reaksiyon stokiyometrisinin, verim üzerine etkisinin belirlenmesine yönelik deneyler de bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilmiştir. BaB₂O₄ üretim verimi üzerinde etkili olan reaksiyon parametrelerinin tespit edilmesi amacıyla, çözelti pH'sı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, kristallizasyon süresinin etkilerinin incelendiği üretimler yapılmıştır. Reaksiyonların ardından çözeltiler belirlenen sürelerde kristallendirildikten sonra, gözenek boyutu madde geçişine müsaade etmeyecek büyüklükteki uygun filtre kağıdıyla desteklenmiş vakumlu süzgeçlerde süzülüş ve 40 °C'de kurutulmuşlardır.



Öncelikle çözelti pH'sının reaksiyon verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, 0,8 M'lık H₃BO₃ çözeltisine, hesaplanan miktarda baryum klorür ilave edilip, sıcaklık 80 °C ve süre 5dk. değerlerinde sabit tutularak pH değeri okunmuş, sonrasında reaksiyon mekanizmasında yer almayan ancak ortamda çöktürücü ajan görevi yapan OH⁻ kaynağı olarak NaOH 'ın ağırlıkça %50'lik çözeltisinden reaksiyon ortamına ilave edilerek, çözelti pH'sının gözlemlendiği birbirinden bağımsız deneyler yapılmış, ardından çözeltiler 16 sa dinlendirilerek pH 4, 6, 10, 11, 12,5 ve 13 değerlerindeki verimler hesaplanmıştır. Her bir pH değerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen ürünlerin XRD analizi ile faz tanımlamaları yapılarak üretim aşaması aydınlatılmış, XRD

analizinde kristal faz tespit edilemeyen yada farklı kristal oluşumlarının meydana geldiğini göstren deney sonuçlarının, üretimden beklenen kristal yapıyı ürün elde edilemediği için reaksiyon verimleri sıfır olarak kabul edilmiştir. pH tespiti için yapılan deneylerin ardından borik asit ile yapılan üretimde elde edilen en yüksek verimin pH 12,5 ve üzerindeki değerlerde % 77 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.5).

NaOH ilavesine bağlı olarak ortam pH'sının yeterli düzeye ulaşmasını takiben meydana gelen jelimsi BaB_2O_4 yapısının oluşması ve çökmesinin çok ani ve hızlı meydana gelen bir süreç olduğu gözlemlenmiş ve dolayısıyla reaksiyon süresi taramalarına geçilmeden önceki yapılan üretim deneylerinde 5dk'lık reaksiyon süresinin yeterli olduğu görülmüştür. Ancak kristallenmenin tam anlamıyla gerçekleşmesini sağlamak için kristallenme süresi taramalarına ait üretimler yapılmadan evvel, bütün deneylerin ardından çözeltiler 16 saat boyunca kristallenmeye bırakılmışlardır.

Reaksiyon pH'ının verim üzerindeki etkisinin ve en uygun değerinin belirlenmesinin ardından ikinci kademe olarak reaksiyon sıcaklığının tespiti amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu doğrultuda borik asitin çözünürlüğü göz önüne alınarak sıcaklık taramaları 35 °C 'den başlayarak sırasıyla, 45, 50, 65, 80, 90 ve 95 °C değerlerinde 5dk'lık sabit reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Çevresel faktörlere ve ultrasonik çalışma prensiplerine bağlı olarak sıcaklık değerlerindeki sapmalar çok kısa süreler zarfında en fazla ± 2 °C olmuştur. XRD faz analizi ile her bir sıcaklık değerinde kristal yapıyı BaB_2O_4 oluştuğu tespit edilmiş ancak elde edilen verimlerde sıcaklık artışına bağlı olarak bir yükselme kaydedilmiştir. Elde edilmiş en yüksek verim değerine göre optimum sıcaklık noktasının 80 °C olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.13).

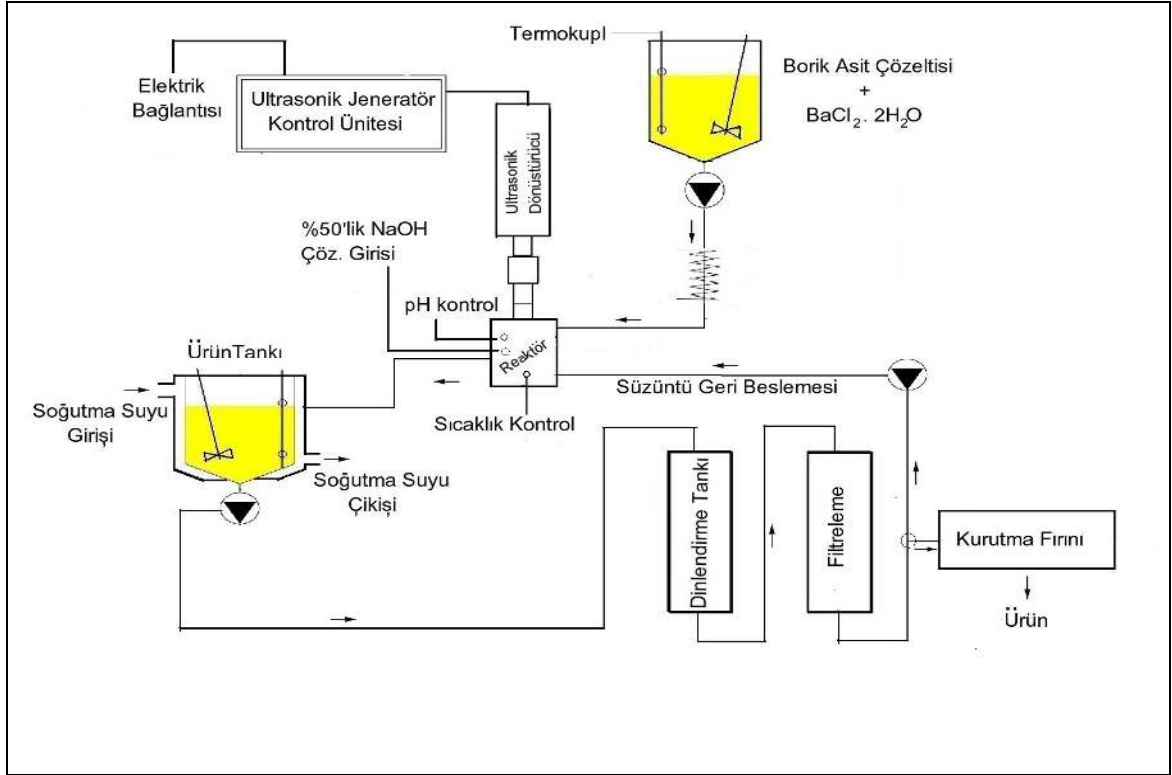
Borik asit ile yapılan ve üretim veriminin tespitine yönelik deneylerin üçüncü adımını, reaksiyon süresinin optimum noktasının tespitine yönelik çalışmalar oluşturmaktadır. Bu amaçla sıcaklığı 80 °C'de ve pH'ı 12,5 değerinde sabitlenen çözeltiler, ultrasonik ses dalgaları ile 5, 10, 15, 20, 25 dk boyunca muamele edilmiş ve ardından 16 saat boyunca kristallendirilmiştir. Netice itibarıyla 25 dk sonunda % 81'lik üretim verimi değerine ulaşılmış ancak 5dk'lık reaksiyon süresi ile mukayese edildiğinde aradaki

zaman farkının verim artışını karşılamadığı görüldüğünden optimum reaksiyon süresinin 5 dk olması gerektiği hükmüne varılmıştır (Şekil 7.14).

Üretim verimi üzerine etki ettiği düşünülen bir diğer parametre olan kristalizasyon süresi, bir başka deyişle reaksiyon ardından çözeltiyi dinlendirme süresinin tespitine yönelik deneyler, yapılan çalışmaların dördüncü basamağını oluşturmaktadır. Bu maksatla eşitlik 6.1’de ifade edilen reaksiyon denkleminde göre stokiometrik oranlarda alınan reaktanlar ve pH 12,5 değerini sağlayacak ölçüde reaksiyon ortamına ilave edilen NaOH karışımı, 5dk reaksiyon süresinde , 80 °C sabit sıcaklıkta reaksiyona girmelerine müteakip, 1, 2, 3, 4, 5 ve 16 saat boyunca 23 ± 2 °C’lik ortamda kristallenmeye bırakılmış ve ardından verim hesabı yapılmıştır. 2 saatlik kristallendirme süresinin üzerindeki sürelerde, verim artışında kayda değer bir değişiklik saptanmamıştır (şekil 7.22).

Reaktanların molar oranlarındaki değişime paralel bir şekilde, üretim veriminin nasıl değiştiğinin anlaşılması için beşinci adım olarak yapılan deneylerde H_3BO_3 : $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ stokiometrik molar oranı (2:1) değiştirilerek, belirlenmiş olan diğer reaksiyon parametrelerinin optimum noktalarında düzenlenen reaksiyonlarda, 2,5:1, 3:1, 3,5:1 ve 4:1’lik molar oranlarda deneyler yapılmış ve 3:1 ‘lik molar oranda maksimum üretim verimi olan %96 değeine ulaşılmıştır (Şekil 7.27)

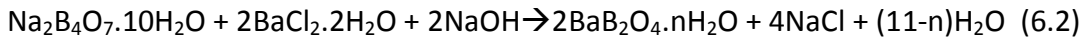
Endüstriyel sürekli üretim sistemlerine temel oluşturması hedeflenerek, kesintisiz çalışan bir üretim modeli de laboratuvar ortamda tasarlanmış ve sistemin çalışmasına dair deneyler üretim veriminin belirlenmesi yönünde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla şekil 6.4 de görülen sistem modeli üzerinde, diğer deneylerden elde edilen, ulaşılmış en yüksek üretim veriminin kaydedildiği veriler ışığında belirlenen reaksiyon parametreleri kullanılarak, reaksiyon bitiminde elde edilen süzütünün bir kısmı reaksiyon ortamına, reaktör dahilinde bulunan çözelti miktarının %20 ve %40’si oranında geri verilmiş ve geri döngülü sürekli üretim testleri gerçekleştirilmiştir. Reaktöre gönderilen geri döngünün miktarının verim üzerine etkisinin, anlaşılması için aynı sürekli sistem üzerinde reaktöre hiç geri döngü çözeltisi gönderilmeden de deneyler yapılmış ve sonuçlar mukayese edilerek değerlendirilmiştir.



Şekil 6. 4 H₃BO₃ kullanılan ultrasonik destekli sürekli üretim sistemi

6.4.1.2 Boraks Dekahidrat'tan Ultrasonik Çöktürme Yöntemi ile BaB₂O₄ Üretimi

Ultrasonik ses dalgalarıyla desteklenen çöktürme yöntemi ile baryum metaborat üretiminde kullanılan bir diğer bor bileşiği olan boraks dekahidrat ile gerçekleştirilen deneylerde, eşitlik 6.2'de gösterilmiş olan reaksiyon denklemindeki stokiometrik oranlar kullanılmıştır.



Reaktanların fiziki özellikleri, reaksiyonun çözelti ortamında gerçekleştirileceği de göz önüne alındığında, herhangi bir ön işleme tabi tutulmasına gerek bırakmamıştır. 0,2 M'lık boraks çözeltisi hazırlanıp üzerine BaCl₂·2H₂O ilave edilmiştir. Borik asit ile yapılan deneylerde belirlenen sıralama ve deney prosedürlerine bağlı kalınarak sırası ile önce çözelti pH'ının verim üzerinde olan etkisinin belirlenmesine yönelik deneyler düzenlenmiştir. Ancak hazırlanan derişimde boraks çözeltisinin bazik özellik göstermesi nedeniyle pH ölçümleri pH9,5 değerinden itibaren yapılmıştır. Reaksiyon denkleminde yer alan NaOH stokiometrik miktarda ilave edilmiş, ve pH ayarlamaları aynı şekilde ağırlıkça %50'lik NaOH çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamına NaOH

ilavesine müteakip hızla çökelme başladığından pH ölçüm deneylerinde reaksiyon süresinin 5dk olması uygun görülmüştür. 80 °C sabit sıcaklıktaki reaksiyonların ardından 16 saat dinlendirilen çözeltilerde, pH 12,5 değerinde %91'lik verim elde edilmiştir (Şekil 7.48).

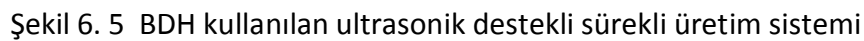
Deney prosedürünün ikinci adımında, reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisi araştırılmış, 5dk'lık reaksiyon süresinde sırasıyla 35, 45, 50, 65, 80, 90, 95 °C (± 2 °C) sıcaklıklarda, pH 12,5 değerinde deneyler yapılmış ve ardından çözeltiler 16sa dinlendirilmiştir. Yapılan verim hesaplamalarında %91'lik üretim verimi değerine ulaşılmıştır (Şekil 7.56)

Reaksiyon sıcaklığı ve pH değerinin optimum noktasının belirlenmesinin ardından, reaksiyon süresinin tespiti için yapılan deneylerde, 5, 10, 15, 20, 25 dakikalık sürelerde 80°C sıcaklıkta reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve 5 dk'nın üzerindeki sürelerde verimde azalma olduğu kaydedilmiştir (Şekil 7.57)

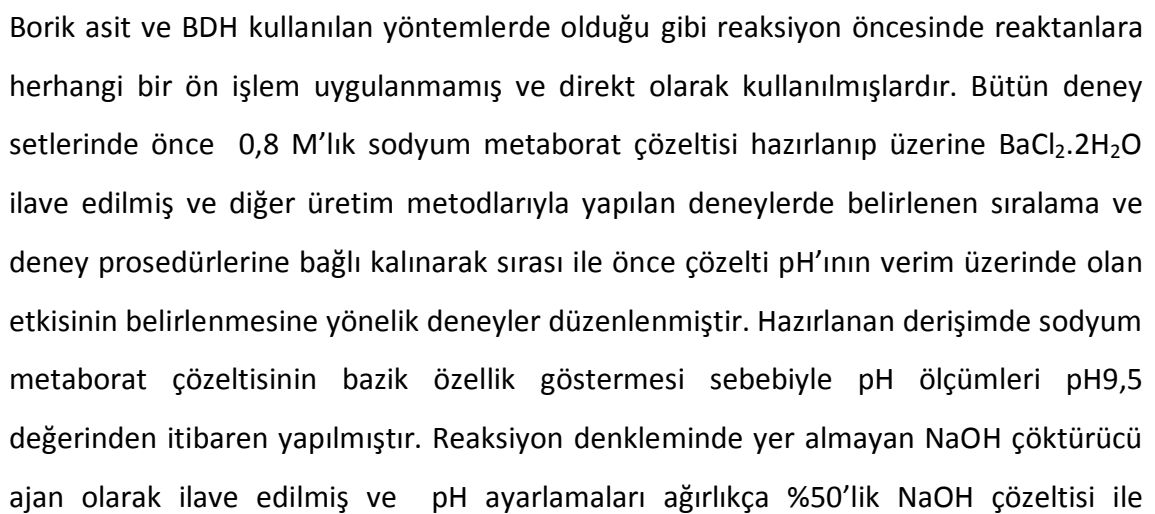
Kristalizasyon süresinin optimum noktasının belirlenmesi amacıyla, 80°C sabit sıcaklıkta pH 12,5 değerinde 5 dk boyunca ultrasonik ses dalgalarıyla desteklenen reaksiyonların ardından çözeltiler sırasıyla 1, 2, 4, 5 ve 16 saat boyunca 23 ± 2 °C'lik ortamda dinlendirilmiş ve 2 saatlik sürenin sonunda %90'lık verime ulaşılmıştır (Şekil 7.65)

Reaktanların molar oranlarındaki değişim ile birlikte, üretim veriminin nasıl etkilendiğinin anlaşılması için yapılan deneylerde BDH : $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stokiometrik molar oranı (1:2) değiştirilerek, belirlenmiş olan diğer reaksiyon parametrelerinin optimum noktalarında düzenlenen reaksiyonlarda, 1,25:2, 1,50:2, 1,75:2 ve 1:1'lik molar oranlarda deneyler yapılmış ve 1,50:2 'lik molar oranda maksimum üretim verimi olan %92 değerine ulaşılmıştır (Şekil 7.68).

Kesintisiz çalışan üretim sistemi, boraks dekahidrat kullanılan reaksiyon mekanizmasına adapte edilip, şekil 6.5 de görülen biçimde düzenlenmiştir. En yüksek üretim verimine ulaşılan reaksiyon parametrelerinin kullanıldığı sürekli üretim sisteminde, ayrıca reaktör çözelti hacminin %20 ve %40'ı oranlarında reaksiyon süzüntüsünde geri döngü yapılarak, ilave edilen reaktan ve NaOH fazlasının tekrar kullanılması amaçlanmıştır. Sürekli sistemde geri besleme yapılmadığı şartlarda %92'lik üretim verimine ulaşılmıştır (Şekil 7.74).



Reaksiyon denklemi eşitlik 6.3'te gösterilen ve bor kaynağı olarak sodyum metaborat tetrahidrat'ın (SMT) kullanıldığı reaksiyonlarda ultrasonik ses dalgalarıyla desteklenen çöktürme yöntemi ile baryum metaboratın üretimi gerçekleştirilmiştir.



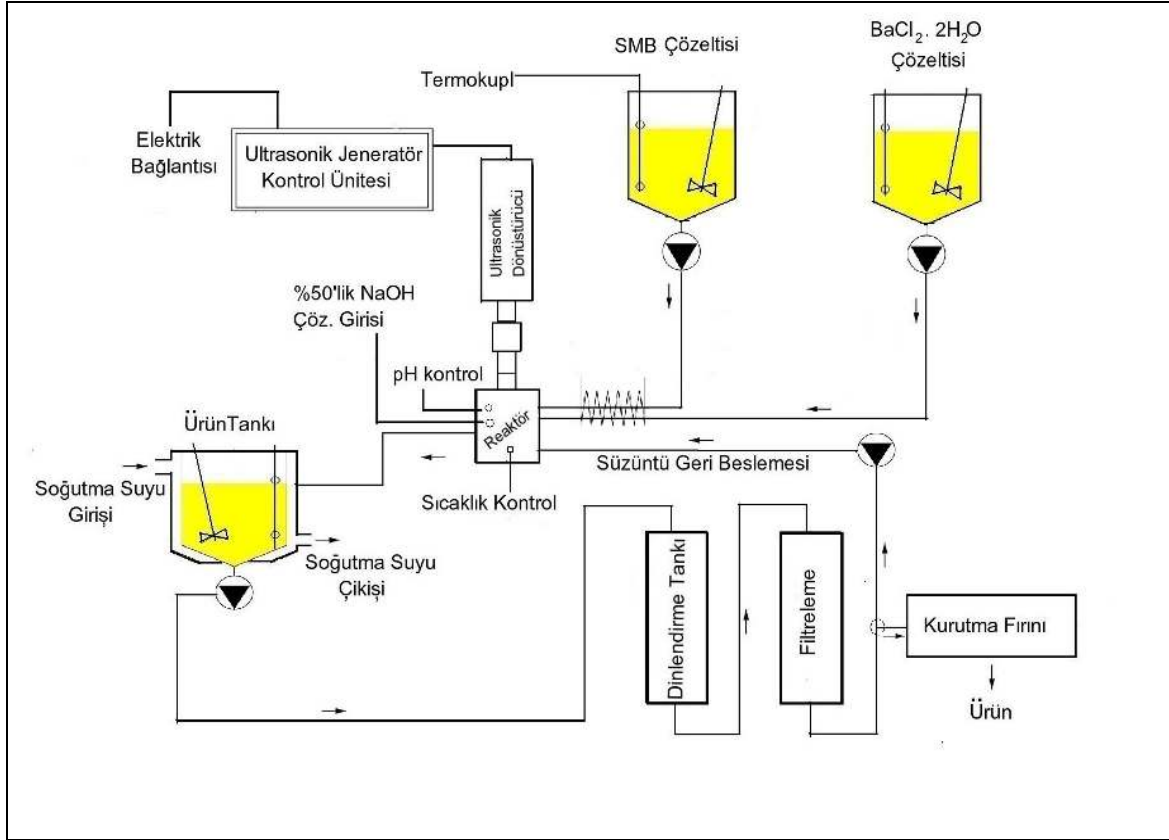
gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamına NaOH ilavesine müteakip hızla çökeltme başladığından pH ölçüm deneylerinde reaksiyon süresinin 5dk olması uygun görülmüştür. 80 °C sabit sıcaklıktaki reaksiyonların ardından 16 saat dinlendirilen çözeltilerde, pH 12,5 değerinde %84'lük verime ulaşılmıştır (Şekil 7. 88).

Deney sisteminin ikinci kademesinde, reaksiyon sıcaklığının verim üzerine etkisi araştırılmış, 5dk'lık reaksiyon süresinde sırasıyla 35, 45, 50, 65, 80, 90, 95 °C (± 2 °C) sıcaklıklarda, pH 12,5 değerinde deneyler yapılmış ve ardından çözeltiler 16sa dinlendirilmiştir. Yapılan verim hesaplamalarında 80 °C'de %85 'lik üretim verimi değeri elde edilmiştir (Şekil 7. 96).

Reaksiyon sıcaklığı ve pH değerinin optimum noktasının belirlenmesinin ardından, reaksiyon süresinin tespiti için yapılan deneylerde, 5, 10, 15, 20, 25 dakikalık sürelerde 80°C sıcaklıkta reaksiyonlar gerçekleştirilmiş ve 5 dk'nın üzerindeki sürelerde genel anlamda verimde çok cüzi bir artışın tespit edilmesiyle birlikte, reaksiyon süresindeki en ideal değerin 5 dk olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 7. 97).

Kristalizasyon süresinin optimum noktasının belirlenmesi amacıyla, 80°C sabit sıcaklıkta pH 12,5 değerinde 5 dk boyunca ultrasonik ses dalgalarıyla desteklenen reaksiyonların ardından çözeltiler sırasıyla 1, 2, 4, 5 ve 16 saat boyunca oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) dinlendirilmiş ve 2 saatlik sürenin sonunda %86'luk verime ulaşılmıştır (Şekil 7. 105).

Reaktanların molar oranlarındaki değişim ile birlikte, üretim veriminin nasıl etkilendiğinin anlaşılması için yapılan deneylerde SMT : BaCl₂.2H₂O stokiometrik molar oranı (2:1) değiştirilip, yapılan deneylerde ulaşılmış en yüksek verim değerinin elde edildiği reaksiyon parametreleri kullanılarak, 2,5:1, 3:1, 3,5:1, 4:1'lik molar oranlarda deneyler yapılmış ve 3:1 'lik molar oranda maksimum üretim verimi olan %94 değerine ulaşılmıştır. Kesintisiz çalışan üretim sistemi, sodyum metaborat tetrahidrat kullanılan reaksiyon mekanizmasına uyarlanıp, şekil 6. 6 da görülen biçimde tanzim edilmiştir. Ulaşılmış en yüksek üretim verimine ait olan reaksiyon parametrelerinin baz alındığı sürekli sistem deneylerinde, süzüntü içerisinde kalabileceği muhtemel çöktürücü ajan fazlası ve raktanların aşırısının yeniden kullanılması amacıyla, süzüntüden reaktöre sırasıyla hacmen %20 ve %40'lık geri döngü beslenmiş ve SMB:BaCl₂.2H₂O (3:1) molar oranında %20'lik geri döngü beslemesi ile %97'lik üretim verimi kaydedilmiştir (Şekil 7. 115).



Şekil 6. 6 SMT kullanılan ultrasonik destekli sürekli üretim sistemi

6.4.2 Mekanik Karıştırılmalı Çöktürme Metodu

Mekanik karıştırma yapılarak gerçekleştirilen çöktürme reaksiyonlarına ait verim değerlerine, literatür araştırmalarında rastlanmadığından, ultrasonik destekli çöktürme reaksiyonları ile mukayese edebilmek için bu tez kapsamında yapılmış olan ultrasonik üretim reaksiyonları ile paralel üretim şartları altında mekanik karıştırılmalı reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 6.1, 6.2 ve 6.3'te verilmiş olan reaksiyon denklemlerinde belirtilen stokiometrik oranlarda alınan borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat'tan sırasıyla 0,8, 0,2 ve 0,8 M'lık çözeltiler hazırlanmıştır. Üzerlerine stokiometrik miktarda $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BKD) ilave edilerek çöktürücü ajan olarak NaOH eşliğinde, pH 13 değerinde, 60, 80 ve 95 °C'de 5dk, 10dk, 15dk ve 1sa'lık reaksiyon süresi aralıklarında deneyler yapılmış ve çökeltiler kendi çözeltisi içinde farklı kristalizasyon sürelerinde oda sıcaklığında ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) dinlenmeye bırakılarak kristallenmesi beklenmiştir. Ardından üretim verimleri hesaplanmıştır.

6.4.3 Mikrodalga Üretim Metodu

6.4.3.1 H₃BO₃'den Mikrodalga Üretim Yöntemi ile BaB₂O₄ Sentezi

Eşitlik 6.1'de verilmiş olan reaksiyon dekleminde gösterilen reaktanlardan stokiometrik oranlarda alınarak, ağırlıkça %50'lik NaOH ve su ile karıştırılmış pelte kıvamında bir karışım elde edilip, teflon reaksiyon kabı içerisine yerleştirilmiştir. Mikrodalga sentez yöntemi ile BaB₂O₄ üretiminin incelenmesinde 270, 360 ve 600 Watt güçte, 1,2,3,4 ve 5 dakikalık reaksiyon sürelerinde farklı denemeler gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünlerin kristal faz özellikleri incelenerek optimum reaksiyon parametreleri 360W ve 3dk olarak kaydedilmiştir. 360W ve 3 dk reaksiyon şartlarında elde edilen ürünün BaB₂O₄.H₂O olduğu belirlenmiştir. Termogravimetrik analizler sonucunda kristal faz geçiş sıcaklıkları tespit edilerek 620 °C'de yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda beta BaB₂O₄ kristal faz dönüşümü sağlanmıştır.

6.4.3.2 Boraks Dekahidrat'tan Mikrodalga Üretim Yöntemi ile BaB₂O₄ Sentezi

Denklemleri eşitlik 6.2'de gösterilmiş olan reaksiyon mekanizması temelinde, stokiometrik oranlarda alınan reaktanlar, su ve %50'lik NaOH çözeltisi ile hafifçe nemlendirilip lapa kıvamında bir karışım elde edilmiş ve ardından teflon reaksiyon kabına konularak mikrodalga reaksiyon yöntemine hazır hale getirilmiştir. Sırasıyla, 270, 360 ve 600 W'lık mikrodalga güçlerinde 1, 2, 3, 4, 5, 8 ve 10dk'lık reaksiyon sürelerinde üretimler yapılmıştır. 600W ve 3dk'lık reaksiyon süresinde en yüksek verim değeri olan %78'e ulaşılmıştır. XRD kristal fazı analizlerinde dönüşümün düşük görüldüğü deney neticeleri verim hesaplamalarına dahil edilmemiştir. Termogravimetrik analiz neticesinde bünye kristal yapıdaki su miktarı belirlenip, faz dönüşüm sıcaklıkları tespit edilmiştir. Numune 620 °C'de kalsine edilerek susuz beta baryum metaborat kristal yapılı ürün elde edilmiştir.

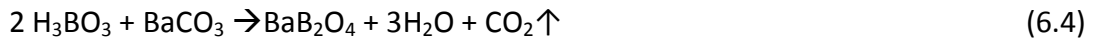
6.4.3.3 NaBO₂.4H₂O'dan Mikrodalga Üretim Yöntemi ile BaB₂O₄ Sentezi

6.3 numaralı eşitlikde ifade edilen reaksiyon denklemi kullanılarak stokiometrik oranlarda alınan sodyum metaborat tetrahidrat ve baryum klorür dihidrat, su ve %50'lik NaOH çözeltisi ile nemlendirilmiş ve diğer iki mikrodalga yöntemi de olduğu gibi

pelte kıvamında bir karışım elde edilmiştir. Teflon reaksiyon kabı içerisinde 270,360 ve 600W'lık mikrodalga güç seviyelerinde 1, 2, 3, 5, 8, 10 dk'lık sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. 600W ve 3dk'lık reaksiyon şartlarında %73'lük verime ulaşılmıştır. XRD kristal faz belirleme analizlerinin ardından termogravimetrik analizler ile kristal su miktarı tespit edilmiştir. DTA-TG analizlerinin ardından faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiş ve numune 630 °C'de kalsine edilerek susuz beta baryum metaborat toz halde elde edilmiştir.

6.4.4 Katı Hal Sentez Yöntemi ile BaB₂O₄ Üretimi

Eşitlik 6.4'deki stokiometrik oranlar dikkate alınarak hazırlanan borik asit ve baryum karbonat, bilyalı değirmende belirlenen süre ve frekanslarda öğütülerek çok ince toz haline getirilmişlerdir.

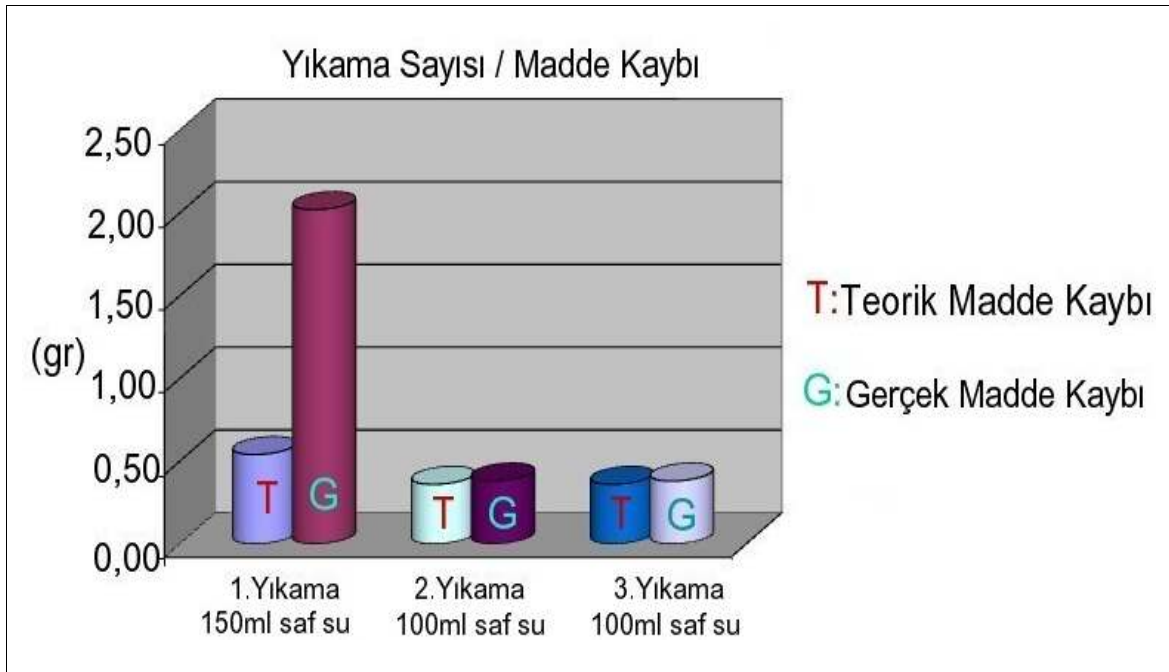


Platin reaksiyon krozesine alınan karışım ile BaB₂O₄ üretim mekanizmasının belirlenebilmesi amacıyla sıcaklık ve sürenin etkisinin incelendiği üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Öncelikle reaksiyon sıcaklığının belirlenmesine yönelik yapılan deneylerde reaksiyon süresi 30dk. olacak şekilde sabit tutulmuş ve hazırlanan karışım, yüksek sıcaklık fırınında 900 ve 1100 °C sıcaklıklarda ısıtılarak katı hal reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen ürünlerin XRD analizi ile faz tanımlamaları yapılarak üretim aşaması aydınlatılmıştır. Katı hal üretiminde baryum metaborat kristal yapısının tamamen beta formuna dönüşümünün 1100 °C sıcaklıkta olduğu belirlenmiş ve deneysel çalışmanın ikinci kademesinde bu sıcaklıkta 1 ve 2 saatlik reaksiyon sürelerinde deneyler yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde 1100 °C sıcaklıkta 30dk'lık sürede beta baryum metaborat üretilmiştir.

6.5 Ürün Safılaştırma ve Verim Hesabı

Baryum metaboratın sudaki çözünürlüğü içerdiği kristal suyu miktarına bağlı olarak değişmekle birlikte, genel anlamda suda çok çok az çözülen bir bileşik olarak değerlendirilmektedir. Susuz baryum metaboratın sudaki çözünürlüğü %0,2 monohidratın sudaki çözünürlüğü 25 °C'de % 0.3 ve tetrahidratın çözünürlüğü ise

%1,3'tür [14], [168], [169]. Reaksiyon sonunda ürün olarak elde edilen baryum metaboratın çözünürlüğünün, reaktanların ve diğer reaksiyon ürünlerinin çözünürlükleri (25 °C'de 100gr sudaki çözünürlükler: H_3BO_3 , 5,50gr / BDH, 5,80gr / SMT, 33gr / BKD, 27gr / NaCl, 36gr / NaOH, 111gr) ile kıyas edildiğinde çok düşük olması nedeniyle ürün saflaştırma işlemi reaksiyon sonrası elde edilen ürünün 25 °C'de saf su ile yıkanması ve kurutulması ile gerçekleştirilmiştir. Yıkama ile ortamdaki uzaklaşması gerekli teorik madde miktarının, reaksiyon sonunda elde edilen ürünün yıkanması ardından kaybolan madde miktarına kıyaslanması ile, yıkama için gerekli su miktarı ve yıkama sayısı belirlenmiştir. Şekil 6.7'de fazla miktarda reaktan kullanılarak yapılmış bir deneyin ardından verim hesabı için elde edilen ürünün saflaştırılmasına yönelik yapılan yıkamalarda teorik madde kaybı ile gerçek madde kaybı arasındaki grafiksel ilişki gösterilmektedir. Gerçek madde kaybının, teorik madde kaybına yaklaştığı veya aynı olduğu noktada yıkama işlemi durdurulmuş ve elde edilen ürün 40 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur.



Şekil 6. 7 Yıkama sayısına bağlı olarak kaybolan madde miktarı

6.6 Ürün Karakterizasyonu

Herbir deney setindeki sonuçların XRD analizleri ile faz tanımlamaları yapılarak üretimler karakterize edilmiştir. Üretim parametreleri açısından en efektif ve optimum

değerler ile gerçekleştirilmiş üretimlerden alınan numunelerin termogravimetrik analizleri sonunda yapıdaki kristal suyu miktarı ile birlikte faz geçiş sıcaklıkları tespit edilmiş ve tayin edilmiş sıcaklıklarda kalsinasyon işlemleri yapılarak, kristal yapı geçişlerinin belirlenmesini takiben susuz β -BaB₂O₄ elde edilmiştir.

FTIR analizi ile elde edilen ürünlerin bağ yapıları aydınlatılmıştır. Ürünlerin mikro yapıları SEM analizi ile incelenmiş ve tanecik boyutlarıyla ilgili ölçümler yapılmıştır.

6.7 Kristal Fazın β - Formuna Dönüşümü ve β - BaB₂O₄ Üretimi

Borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaboratın bor kaynağı olarak seçildiği, ultrasonik ve mikro dalga üretim yöntemleri kullanılarak, en yüksek verime ulaşılmış üretim metodları ile sentezlenmiş ürünler, beta baryum metaborat elde etmek amacıyla DTA/TG analiz yöntemiyle belirlenmiş dönüşüm sıcaklıklarında platin krozelerde kalsine edilmiştir.

Kalsinasyon işlemi neticesinde kristal fazlar arasındaki geçişler tespit edilerek nihai ürün olarak beta baryum metaborat toz halde üretilmiştir. Katı hal sentez yönteminde, belirlenen reaksiyon koşulları ile ilave bir işleme gerek kalmadan beta baryum metaborat üretimi gerçekleştirilmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1 Ultrasonik Çöktürme Metodu ile Baryum Metaborat Üretimi

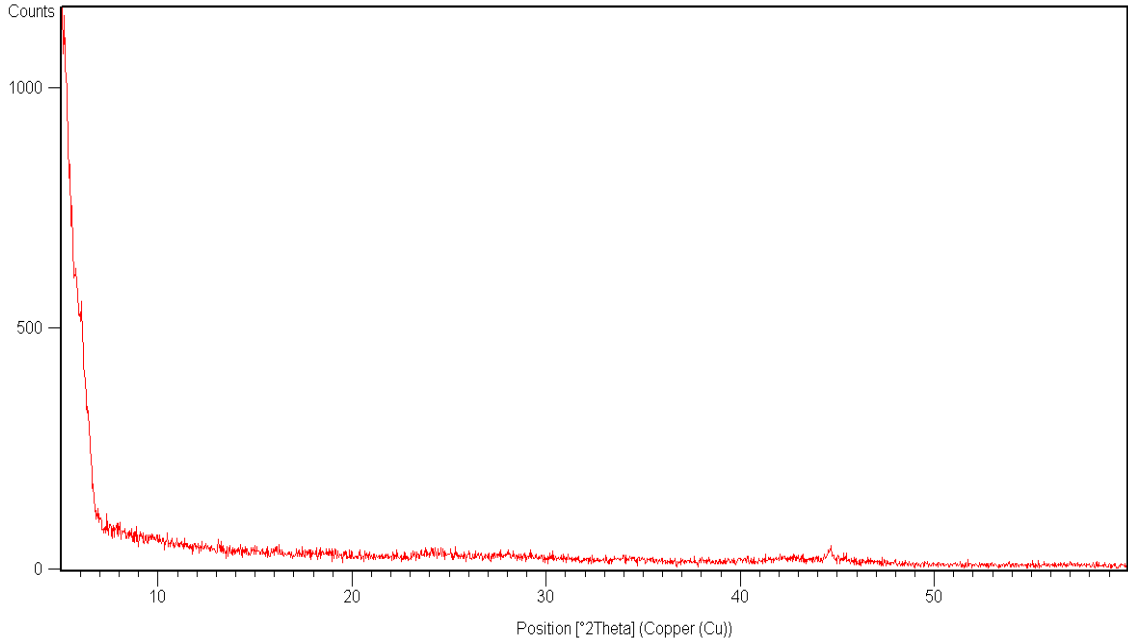
7.1.1 Ultrasonik Çöktürme Metodu ile Borik Asitten Baryum Metaborat Üretimi

7.1.1.1 Çözelti pH'sının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

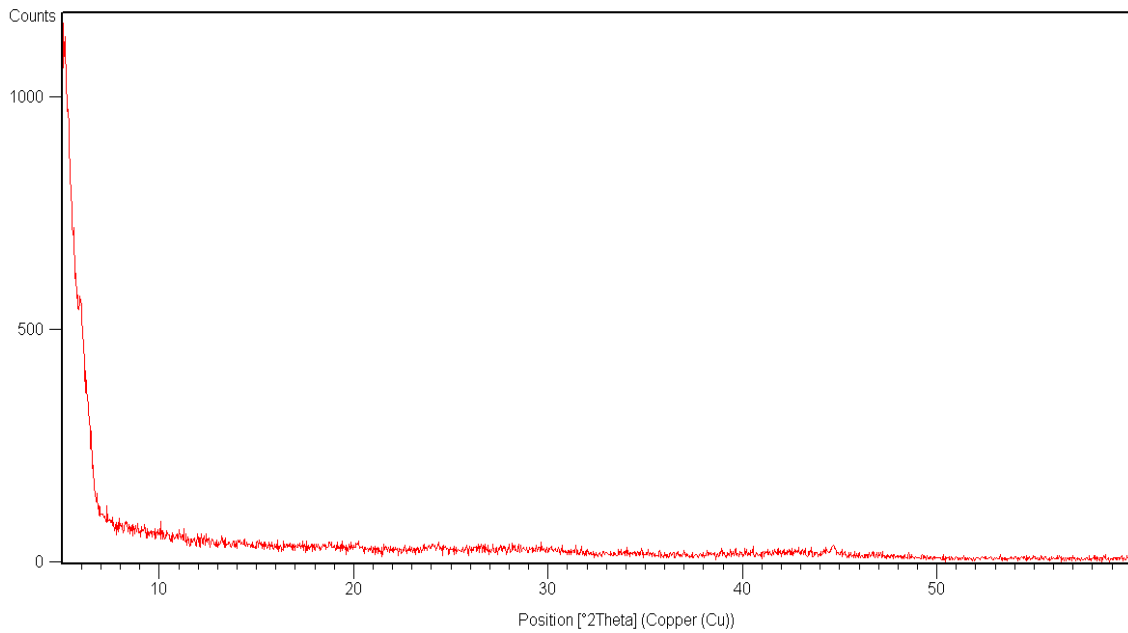
Bor içeren sulu çözeltilerde ortam pH'sının çözelti içindeki poliborat anyonlarının oluşumu ve birbirleri ile etkileşimleri üzerinde büyük etkisi olduğu bilindiğinden, deneysel çalışmaların ilk adımı olarak çözelti pH'ının incelenmesi uygun görülmüştür.

80 °C saf su içerisinde borik asitin tamamen çözülmesi ile hazırlanan 0,8 M'lık borik asit çözeltisi üzerine stokiometrik miktarda $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BKD) ilave edilmiş ve çözeltinin pH'ı 4 olarak ölçülmüştür. Bu pH değerinde çözeltide herhangi bir çökelti oluşumu gözlenmemiştir. Ortama NaOH ilavesini takiben pH değeri ölçülmüş ve pH 6 noktasında da herhangi bir çökme belirtisine rastlanmamıştır. Çözeltide ilk çökmenin pH 10 değerinde gerçekleştiği ve çözeltiye eklenen NaOH çözeltisine paralel olarak artan OH^- iyon konsantrasyonu ile pH 11, 12,5 ve 13 değerlerinde de çökmenin gerçekleştiği görülmüştür. Ancak elde edilen ürünlerin $10^\circ - 60^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında yapılmış olan XRD analizleri ile kristal faz tanımlamaları incelendiğinde sırasıyla şekil 7.1 ve 7.2'de görülen pH 10 ve PH 11 değerinde çöken ürünlerin kristal yapılı olmadığı ve amorf katılar olduğu anlaşılmıştır. Reaksiyon şartları ve elde edilen ürünlerin özellikleri çizelge 7.1'de gösterilmektedir. Şekil 7.3 ve 7.4'te pH 12,5 ve 13

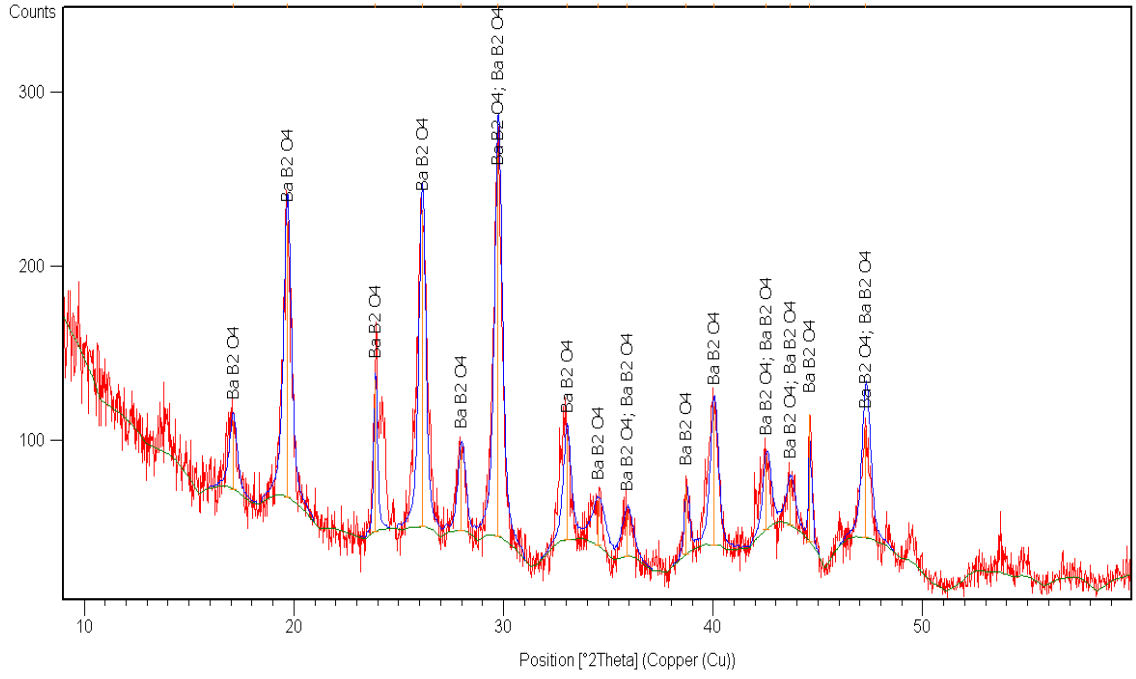
değerlerinde elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri verilmektedir. XRD diyagramları incelendiğinde, her iki numunedeki fazın kristal yapılı baryum metaborat olduğu görülmüştür. Karakteristik pikler pH 12,5 değerinde elde edilen numune için sırası ile 29,7378 ° (%100), 19,6854° (%73) ve 26,1195° (%69) difraksiyon derecelerinde, pH 13 değerinde elde edilen ürün için ise 29,7906° (%100), 26,1591° (%87) ve 19,7311° (%55) difraksiyon derecelerinde tespit edilmiştir.



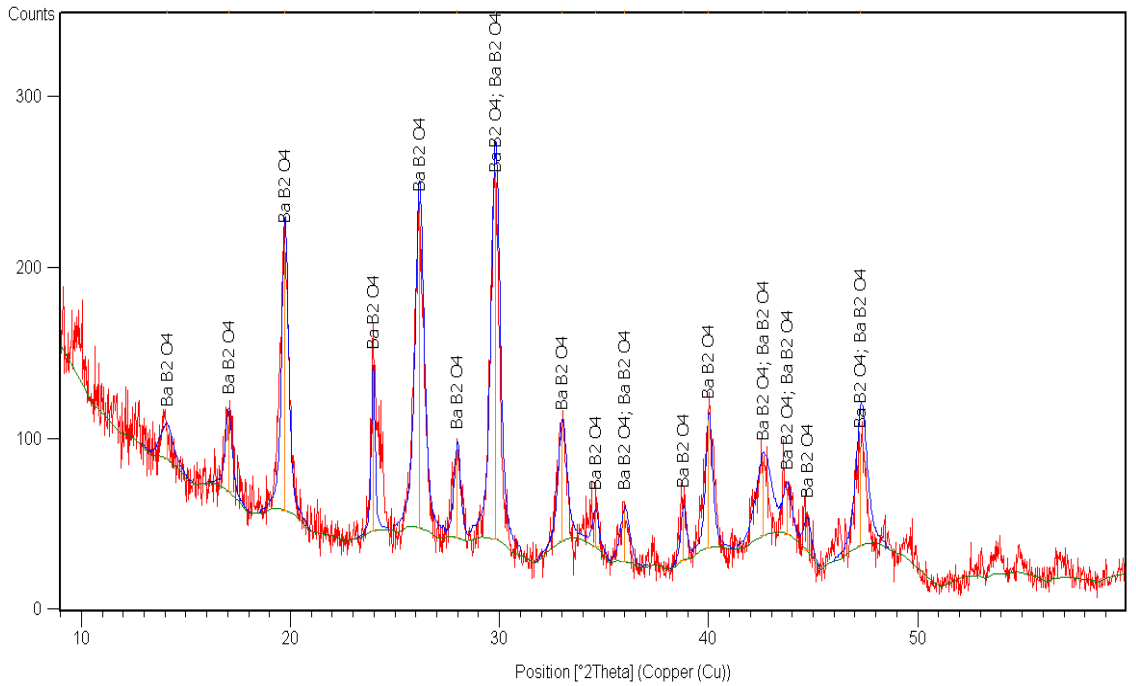
Şekil 7. 1 pH 10 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



Şekil 7. 2 pH 11 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



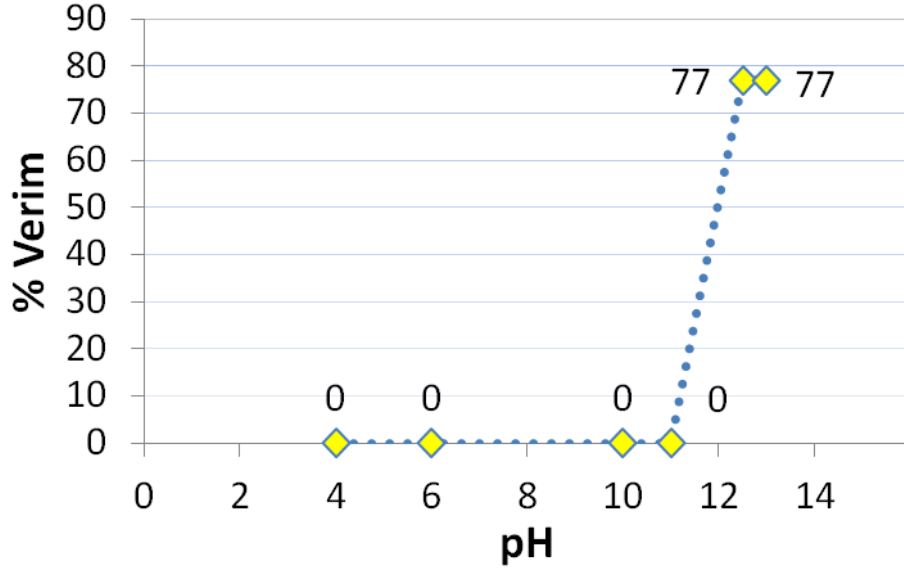
Şekil 7.3 pH 12,5 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



Şekil 7.4 pH 13 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)

pH 10 ve 11 değerlerinde çökme gerçekleşmesine rağmen, kristal yapılu ürünün pH 12,5 ve üzerindeki değerlerde oluşmasının nedeni, çözelti içinde birbirleriyle dinamik denge halinde bulunda poliborat iyonlarının pH 10-11 aralığında sırasıyla $B_3O_3(OH)_5]^{-2}$ ve $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ yapısında bulunması ve artan OH^- iyonu konsantrasyonuna paralel

olarak çözeltideki poliboratların ana bileşeninin $[B(OH)_4]^-$ iyonuna dönüşmesi ile birlikte kristal yapılı ürünün çökmesidir.



Şekil 7.5 Üretim veriminin pH'a bağlı değişimi (BK: H_3BO_3)

Şekil 7.5'te borik asit çözeltisindeki pH değerinin değişimine bağlı olarak, baryum metaborat üretim veriminde değişim görülmektedir. Kristal yapılı ürünün pH 12,5 değerinde çökmesinin ardından, pH değerindeki artışın verim üzerinde olumlu veya olumsuz bir etkisinin olmadığı, dolayısıyla üretim esnasında gerçekleştirilecek pH düşüşlerinin önlenmesi amacıyla reaksiyon esnasında pH'nın 12,5 değerinin üzerinde tutulmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 7. 1 Farklı pH'larda elde edilen ürünlerin kristal fazları (BK: H_3BO_3)

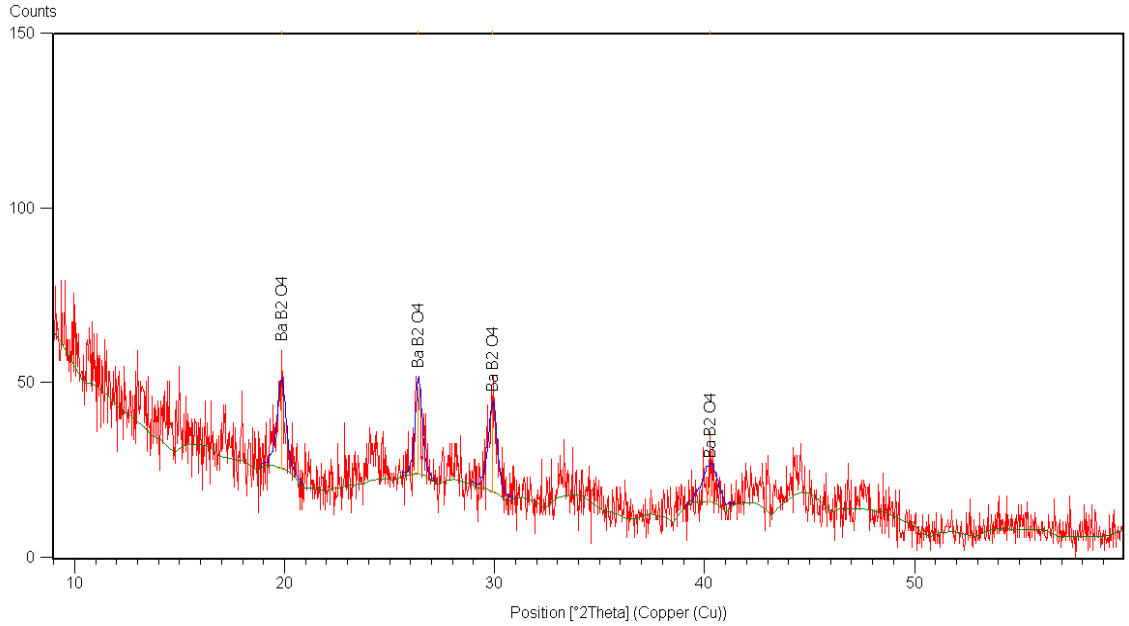
Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
pH: 4 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sıc.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Çözeltide Çökme Oluşumu Yok		
pH: 6 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sıc.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Çözeltide Çökme Oluşumu Yok		

Çizelge 7.1 (devam)

pH: 10 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sic.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Amorf		
pH: 11 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sic.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Amorf		
pH: 12,5 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sic.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-038-0722
pH: 13 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sic.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-038-0722

7.1.1.2 Reaksiyon Sıcaklığının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Reaksiyon sıcaklığının baryum metaborat üretim verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla reaktanların sudaki çözünürlük değerleri dikkate alınarak 35, 45, 50, 65, 80, 90 ve 95 °C’lerde deneyler yapılmış ve reaksiyon koşullarıyla birlikte elde edilen ürünlerin özellikleri çizelge 7.2’de gösterilmiştir. Şekil 7.6’da 35 °C’de yürütülmüş olan deneyden elde edilen ürünün XRD paterni görülmektedir.



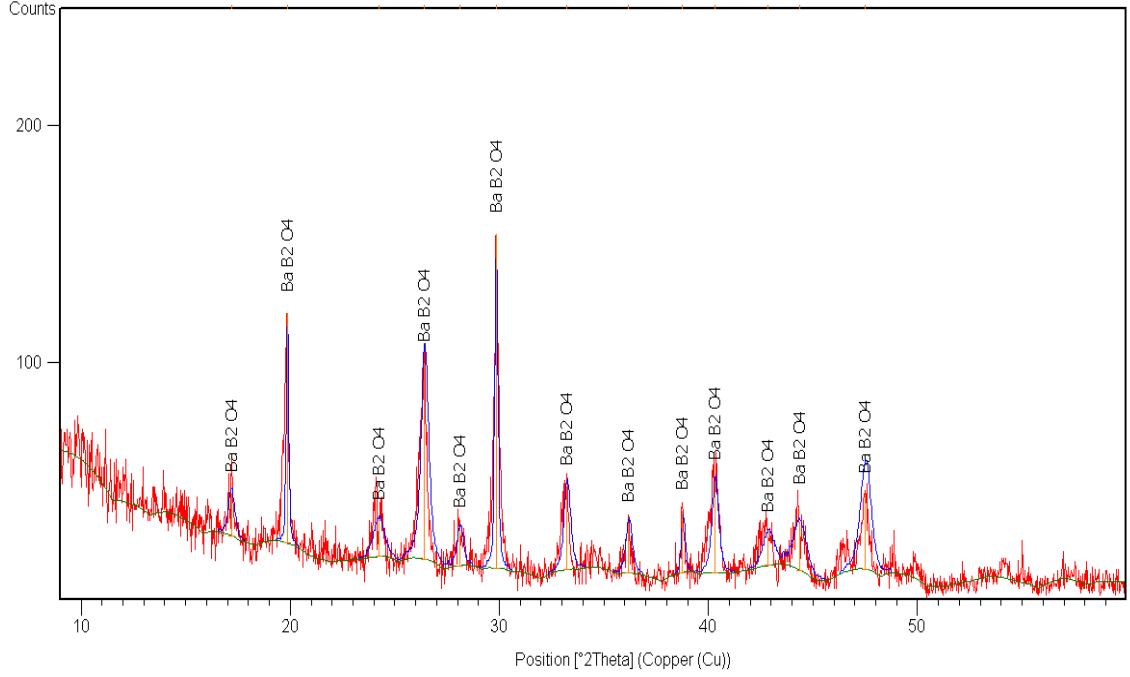
Şekil 7. 6 35 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H₃BO₃)

35 °C sıcaklık değeriinde reaktanların tam olarak çözülmesi ve çökmenin beklenen şekilde gerçekleşmesine rağmen XRD analizinde tespit edilebilen piklerin az sayıda oluşu ve elde edilen verim değeriinin en düşük seviyede bulunması (Şekil 7.13) 35 °C'lık reaksiyon sıcaklığının reaktan taneciklerinin birbirleriyle tam olarak etkileşmeye girmeleri için yeterli olmadığını göstermektedir.

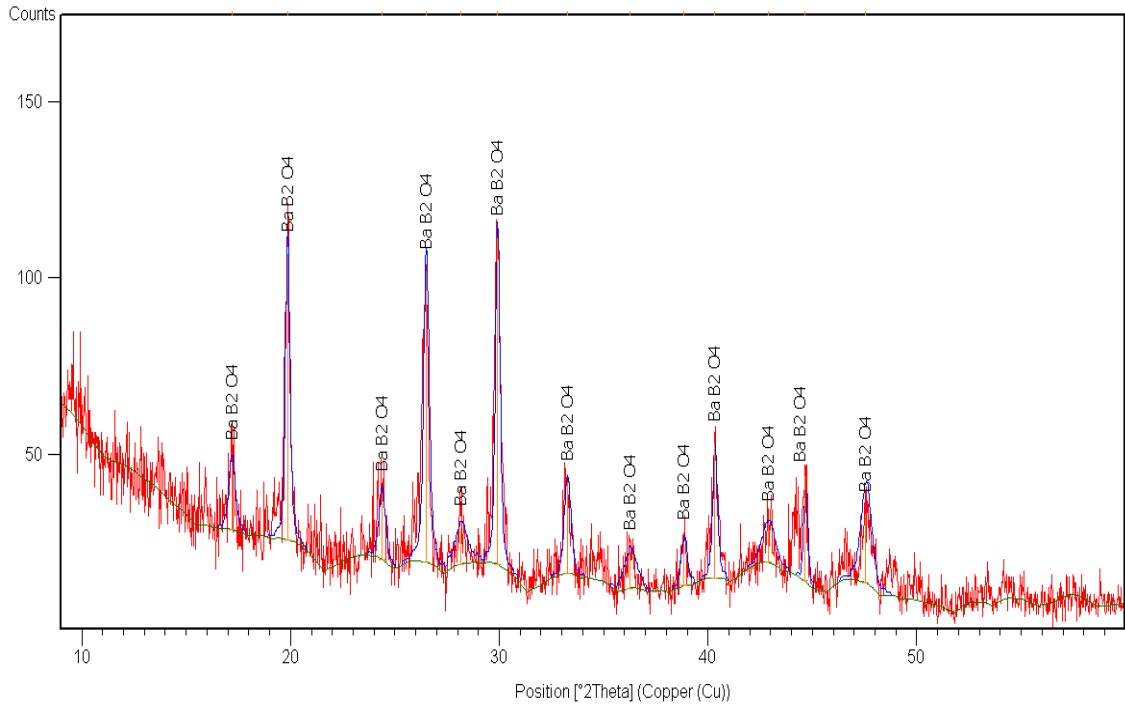
Çizelge 7. 2 Farklı reak. sıcaklıklarında elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: H₃BO₃)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Reak.Sıc. : 35 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-085-914
Reak.Sıc. : 45 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-038-0722
Reak.Sıc. : 50 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak.Sıc. : 65 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak.Sıc. : 80 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak.Sıc. : 90 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak.Sıc. : 95 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-038-0722

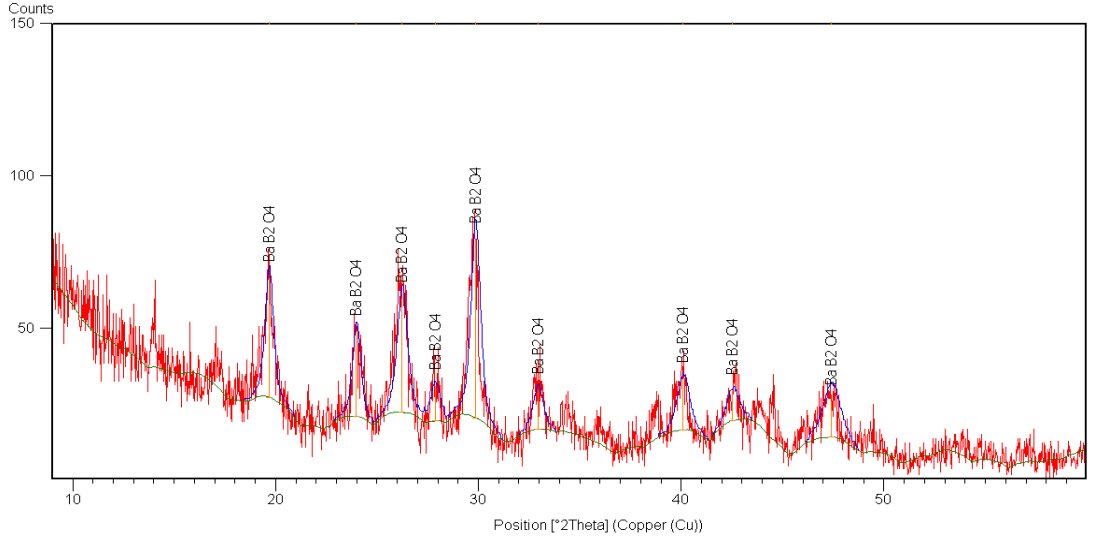
Sıcaklığın 35 °C'nin üzerindeki değerlerinde, XRD analizinde tespit edilen kristal BaB_2O_4 yapısına ait difraksiyon piklerinin sayısında belirgin bir şekilde artış gözlenmektedir. 45, 50, 65, 80, 90 ve 95 °C' de elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri, sırasıyla Şekil 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11 ve 7.12'de gösterilmektedir.



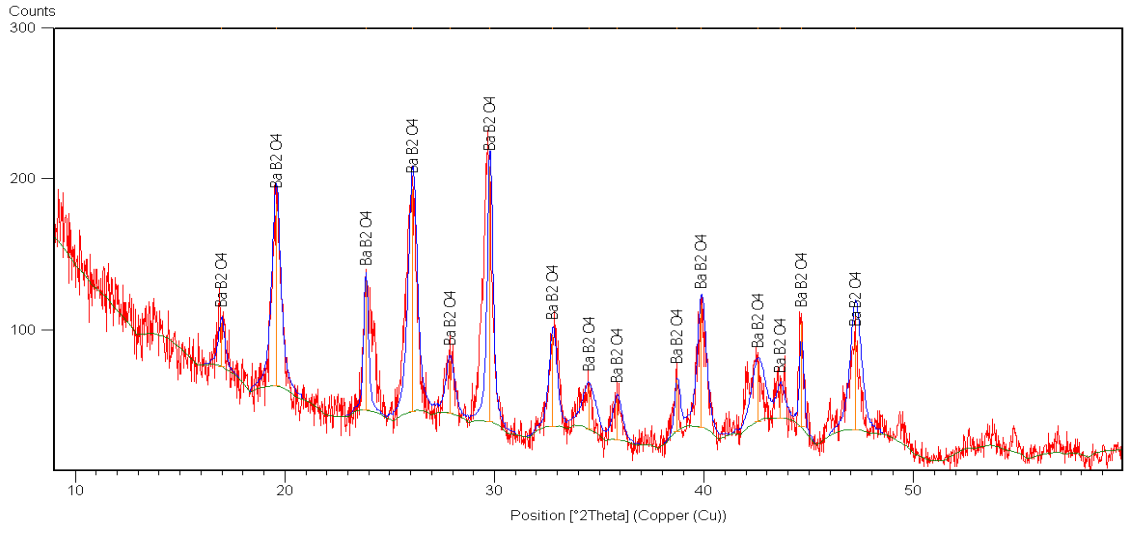
Şekil 7. 7 45 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



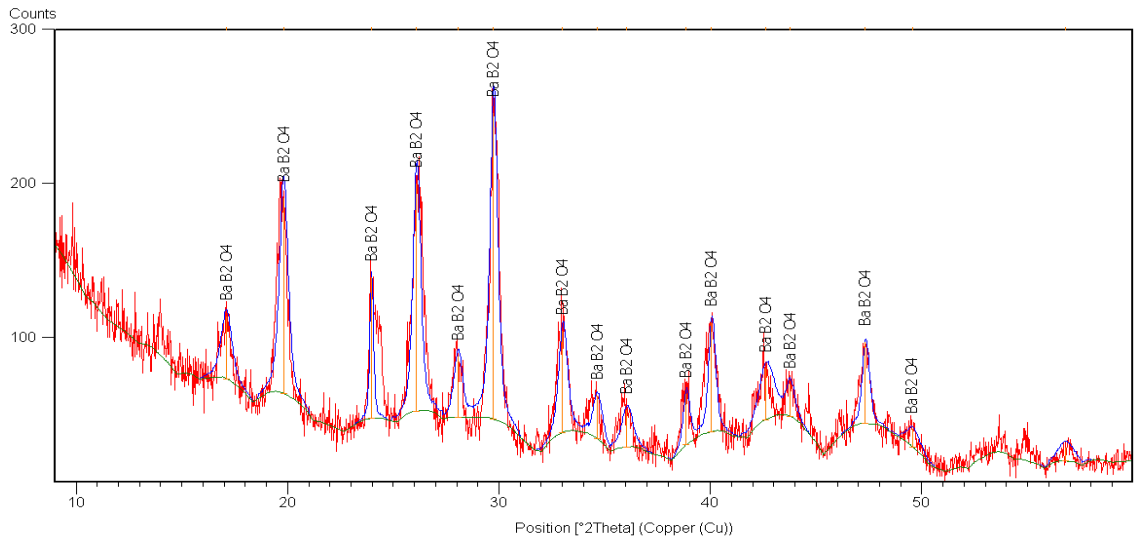
Şekil 7.8 50 °C'de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



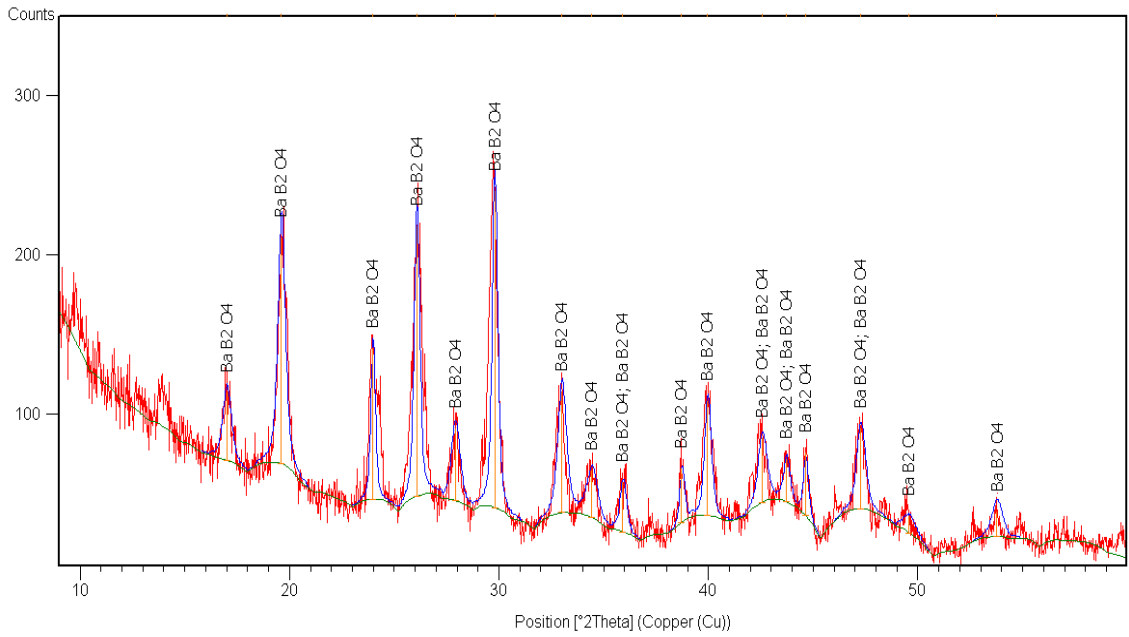
Şekil 7. 9 95 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



Şekil 7. 10 80 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



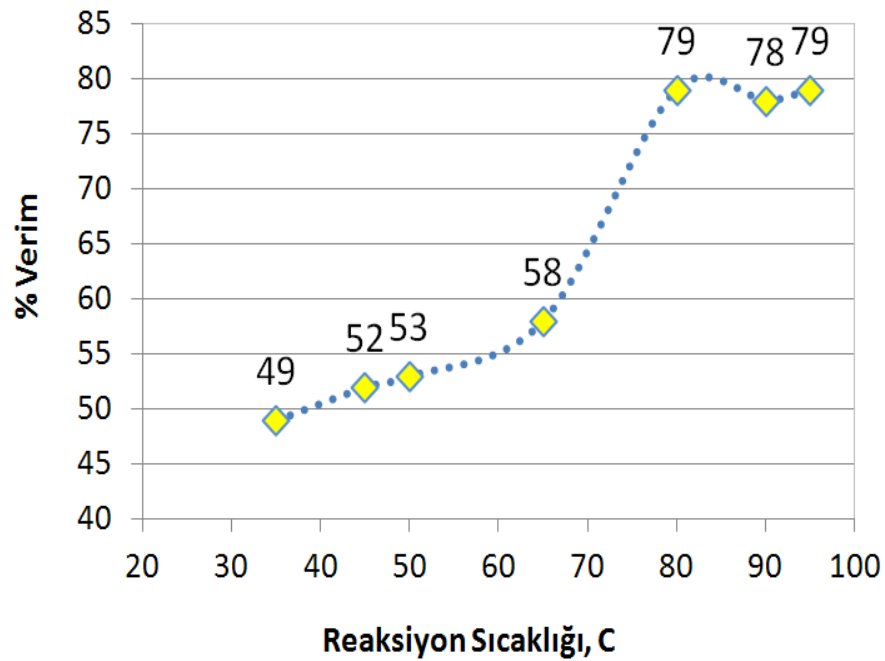
Şekil 7. 11 90 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



Şekil 7. 12 95 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H₃BO₃)

Üretim veriminin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi şekil 7.13 ‘de grafiksel olarak ifade edilmiştir. En yüksek verime ulaşılan optimum sıcaklık değerinin 80 °C olduğu tespit edilmiş ve 80 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda verimde bir artış görülmemiştir.

80 °C’de elde edilen ürünün XRD analizinde (Şekil 7.10) kristal fazın karakteristik pikleri 26,0835° (% 100), 19,5793° (%82) ve 29,7697° (%72) difraksiyon derecelerinde kaydedilmiştir.



Şekil 7. 13 Reaksiyon sıcaklığının üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: H₃BO₃)

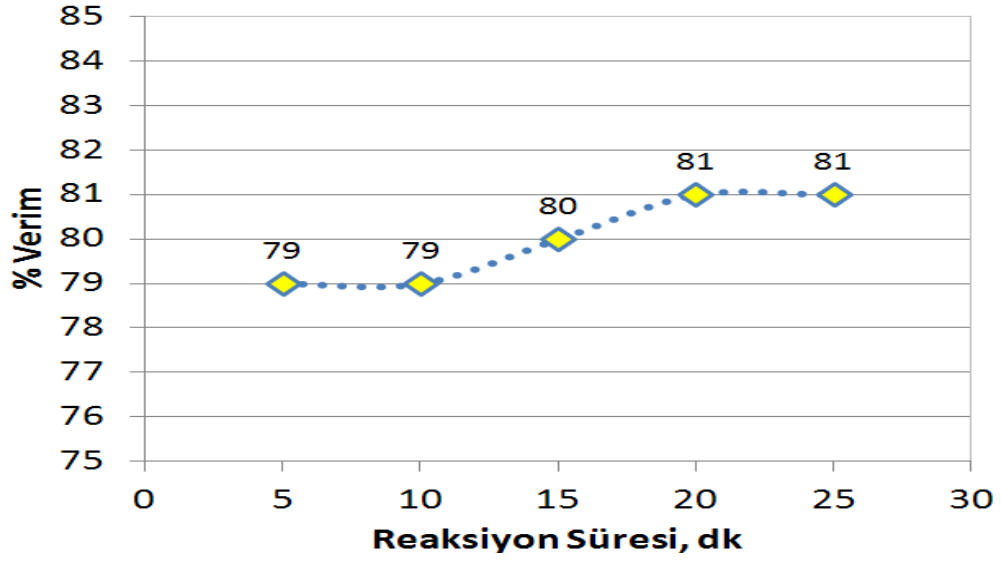
Sıcaklığın, reaksiyona girecek olan reaktan taneciklerinin moleküler hareketliliğini arttırıp, birbirleriyle daha kolay etkileşmelerini sağlayarak aktivasyon enerjisine ulaşan ve geçen molekülerin sayısındaki çoğalmanın bir sonucu olarak, artan sıcaklık değerleri ile birlikte üretim verimlerinde de kaydadeğer biçimde bir yükselme görülmektedir (Şekil 7.13).

7.1.1.3 Reaksiyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Borik asit ve baryum klorür dihidratın ortamdaki OH^- iyon konsantrasyonu yeterli seviyeye ulaştığı anda (pH 12,5) çok hızlı bir şekilde reaksiyona girerek kristal yapılı BaB_2O_4 halinde çökelti oluşturduğu yapılmış olan deneylerde gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin optimum noktasının tespit edilmesine yönelik sırasıyla 5, 10, 15, 20, 25 dk'lık sürelerde deneyler yapılmış, reaksiyon şartları ve elde edilen ürünün kristal yapısına dair özellikler çizelge 7.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 7.3 Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: H_3BO_3)

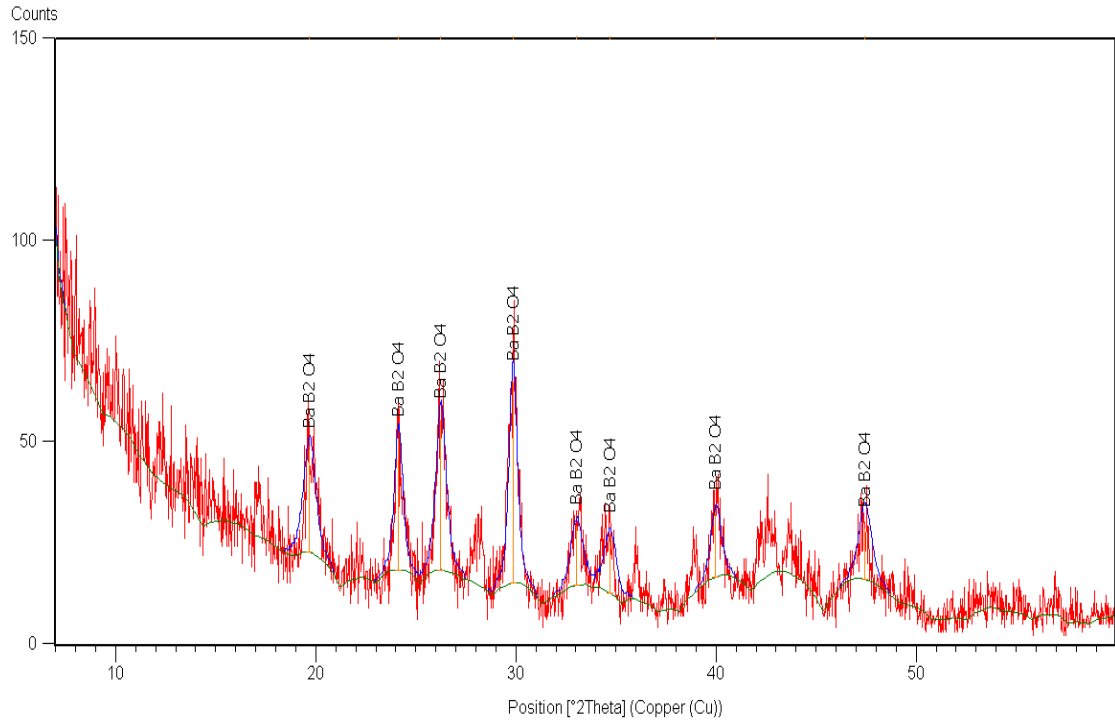
Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sic. : 80 °C Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak. Sür. : 10 dk Reak.Sic. : 80 °C Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak. Sür. : 15 dk Reak.Sic. : 80 °C Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak. Sür. : 20 dk Reak.Sic. : 80 °C Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak. Sür. : 25 dk Reak.Sic. : 80 °C Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181 01-085-0914



Şekil 7. 14 Reaksiyon süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: H_3BO_3)

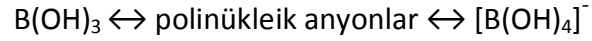
Reaksiyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki şekil 7.14’de gösterilmektedir. Reaksiyon süresinde 5 katlık bir artışa karşılık, verimde elde edilen 2 birimlik yükselmenin ekonomik açıdan bir getirisi olmayacağı için reaksiyon süresinin optimum değerinin 5 dk olduğu belirlenmiştir.

5, 10, 15, 20 ve 25 dakikalık reaksiyon sürelerinin ardından elde edilen ürünlere ait XRD paternleri sırası ile şekil 7.15, 7.16, 7.17, 7.18 ve 7.19’da gösterilmektedir.



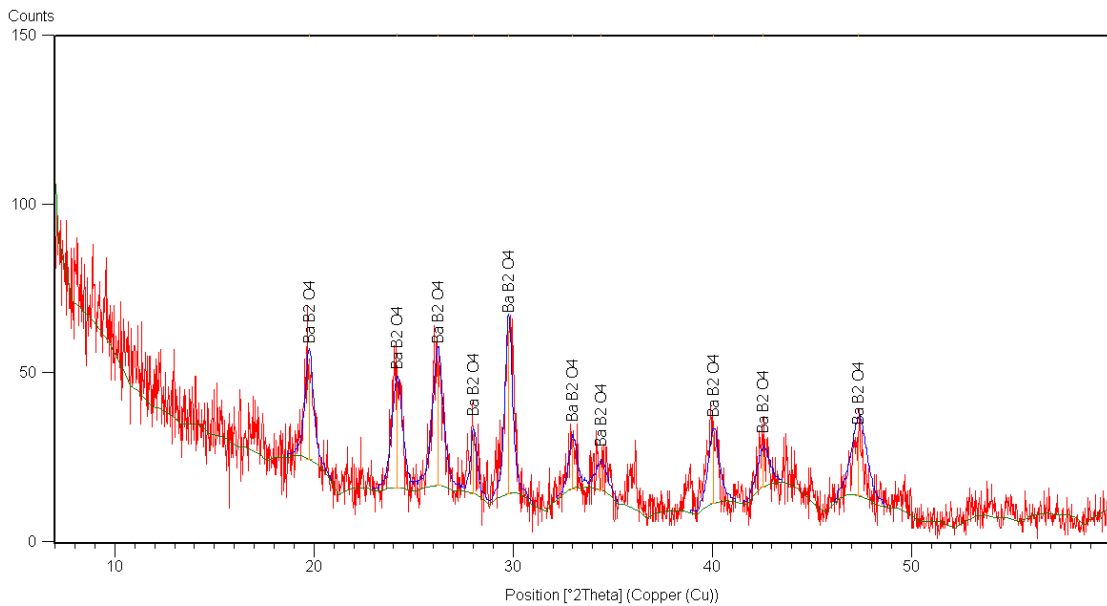
Şekil 7.15 5 dk.’da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)

Çözelti ortamında bulunan poliborat iyonları arasında bulunan dinamik denge aşağıdaki şekilde ifade edilirse:

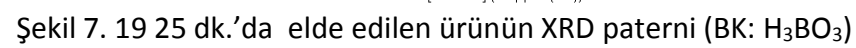
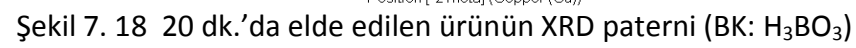
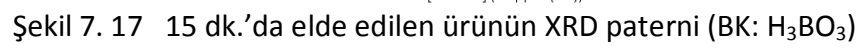


Ortam pH' ına karşı aşırı hassas olan bu denge sisteminde, gerekli pH değerine ulaşana kadar olan süreçte, yani B(OH)_3 'den $[\text{B(OH)}_4]^-$ 'e dönüşüm sürecinde, arafaz olarak oluşan polinükleik borat anyonlarının çok kararsız yapıları nedeniyle, artan OH^- konsantrasyonuna paralel olarak, derhal bozunup kararlı $[\text{B(OH)}_4]^-$ iyonuna dönüşümlerinin oldukça hızlı cereyan ettiği görülmüştür, ki netice olarak kararlı yapıya sahip baryum metaborat çökeltisinin oluşumu gerçekleşmiştir. Ayrıca ultrasonik ses dalgalarının, reaktör dahilinde bulunan tanecikler üzerinde homojen bir etki gösterebilmesi ve dengeli bir karışımın sağlanabilmesi için de 5 dk'lık reaksiyon süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir.

Çeşitli sürelerde elde edilen ürünlere ait XRD paternleri incelendiğinde, reaksiyon süresindeki değişimin kristal sistem üzerinde herhangi önemli bir değişim meydana getirmediği görülmektedir. Bu durum reaktanların ilk beş dakika içinde tamamen reaksiyona girerek baryum metaborat çökeltisi oluşturduğu ve oluşan bu çökelek üzerinde ultrasonik ses dalgalarının fark edilebilecek bir etkisinin olmadığını göstermektedir.



Şekil 7.16 10 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



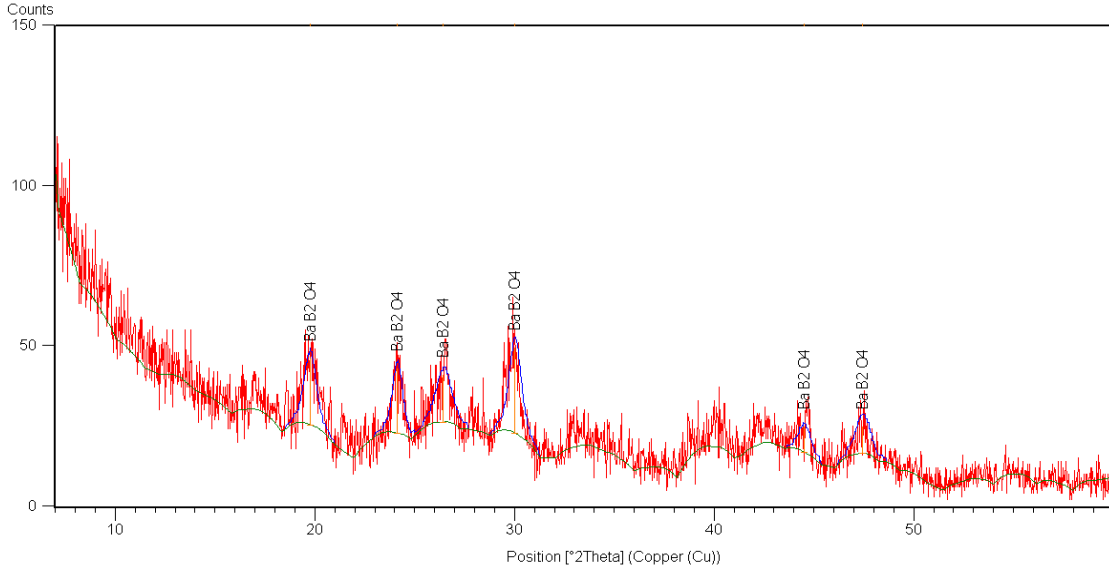
7.1.1.4 Kristalizasyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Borik asit ve baryum klorür dihidratın reaktan olarak kullanıldığı reaksiyonlarda, sıcaklık, süre ve pH gibi reaksiyon parametrelerinin optimum noktalarının belirlenmesinin ardından, üretim verimi üzerinde önemli bir etkisi olduğu düşünülen kristallenme süresinin (KS) tespitine yönelik deneyler yapılmıştır. Reaksiyon şartları ile elde edilen ürünün kristal yapısına dair özellikler çizelge 7.4'te gösterilmiştir. Reaksiyon bitiminin ardından çözelti 1, 2, 3, 4, 5 ve 16 saatlik sürelerde kristallenmeye bırakılmış ve elde edilen ürünlere ait XRD paternleri sırasıyla şekil 7.20, 7.21, 7.23, 7.24, 7.25 ve 7.26 gösterilmiştir.

Çizelge 7. 4 Farklı KS'de elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: H_3BO_3)

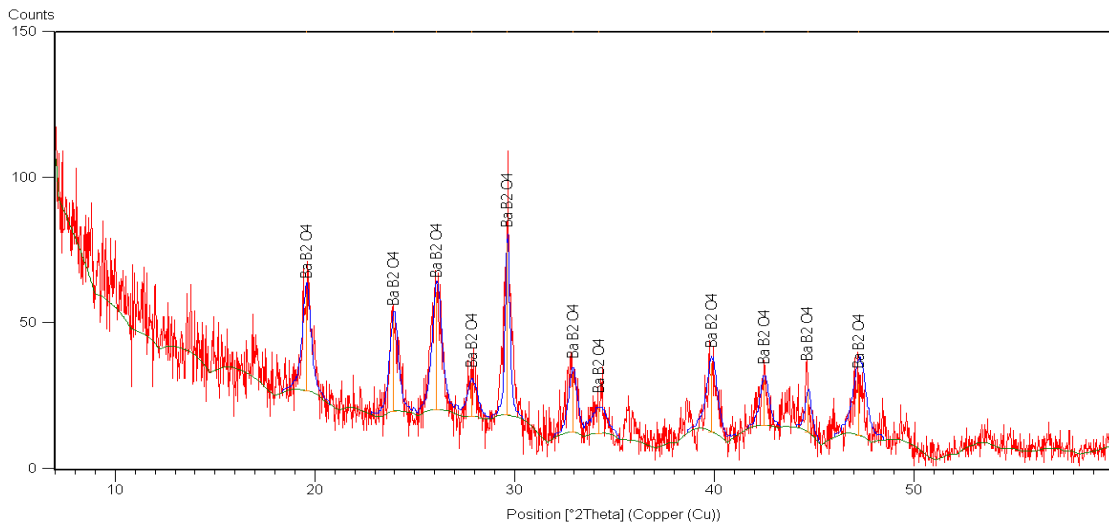
Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Kris. Sür. : 1 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Kris. Sür. : 2 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Kris. Sür. : 3 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Kris. Sür. : 4 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Kris. Sür. : 5 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Kris. Sür. : 16 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181

XRD analizinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde çökme ile oluşan tek kristal fazın BaB_2O_4 olduğu ve bir saatlik dinlenmeden sonra meydana geldiği, ancak tespit edilen difraksiyon piklerinin sayısının azlığı (şekil 7.20) ve üretim veriminin de diğer deneylere nispetle düşük oluşu (şekil 7.22), kristal yapının olgunlaşması için bir saatlik sürenin yeterli olmadığını göstermektedir.



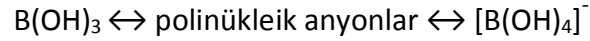
Şekil 7. 20 1sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)

Baryum metaborat çökeltisinin iki saatlik dinlenmesinin ardından elde edilen %80'lik verim (şekil 7.22) ve XRD difraksiyon piklerinin sayısındaki artış (Şekil 7.20), kristallenme süresinin iki saate istenilen düzeyde tamamlanması ile yorumlanabilir. Özellikle 1sa'lık ve 2sa.'lik kristallenme süreleri sonunda üretim veriminde kaydedilen kuvvetli artış aradaki 1 saatlik zaman zarfında kristal olgunlaşması için gerekli sürecin

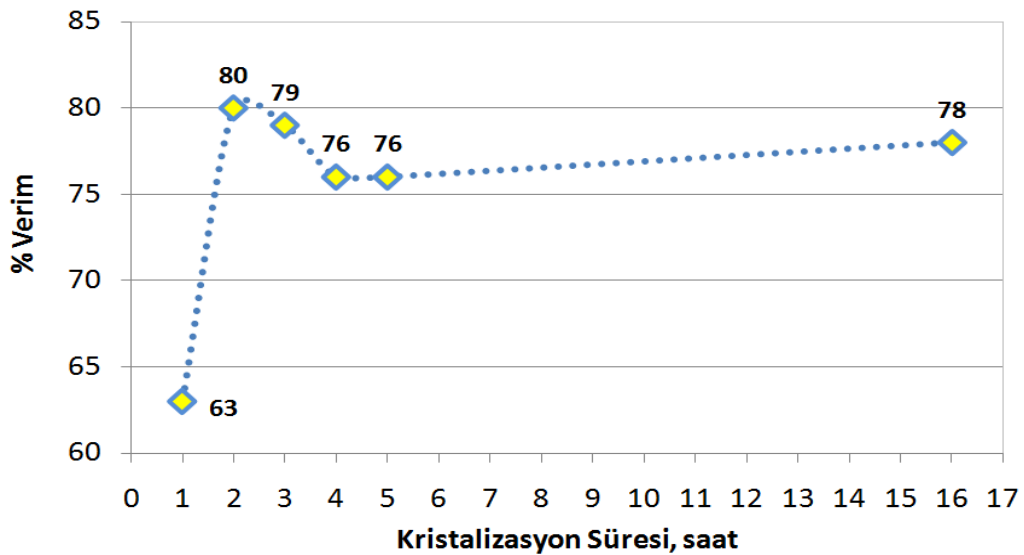


Şekil 7.21 2 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)

halen işlediğini göstermektedir. İki saatin üzerindeki kristallendirme sürelerinde verim de herhangi bir artış gözlenmediği gibi çok az düşüşle karşılaşmıştır. Kaydedilen bu cüzi verim kaybı göz ardı edildiğinde artan kristallenme süresine rağmen verimde değişiklik oluşmamasının sebebi, kristallerin tamamen olgunlaşması ve suda çözülmeyen baryum metaborata dönüşümün tamamlanmasıyla yorumlanabilir. Kristallenme süresi boyunca, çözelti ortamında daima hızlı bir dinamik dengede bulunan poliborat anyonlarının

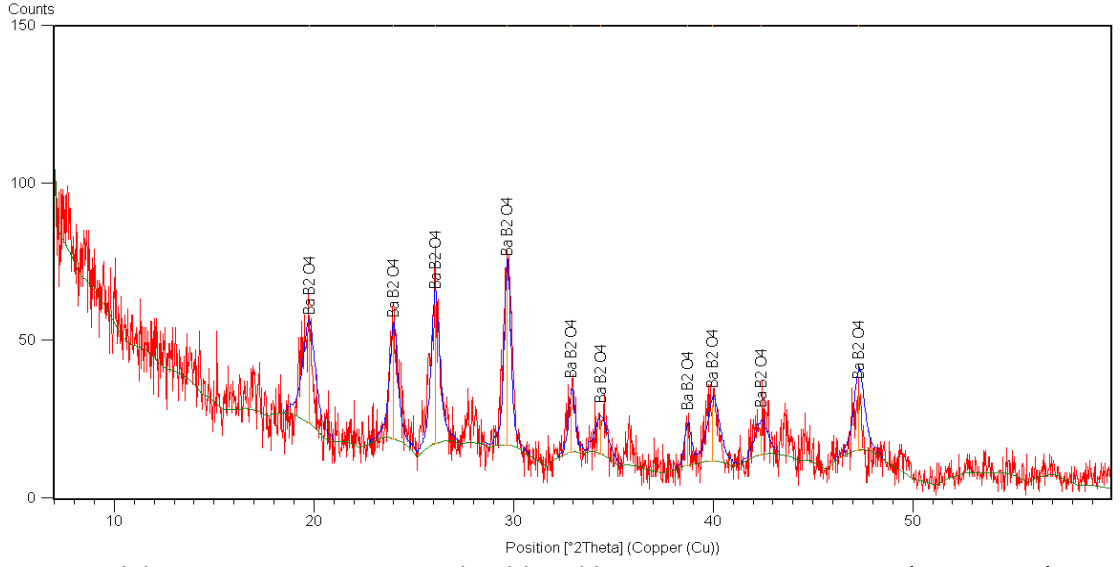


$[\text{B(OH)}_4]^-$ yönüne doğru eğiliminin devamlılığını sağlamak üzere dinlendirilen çözeltinin de pH'sına dikkat edilmiş ve dinlendirme süreleri boyunca pH daima 13 olarak ölçülmüştür.

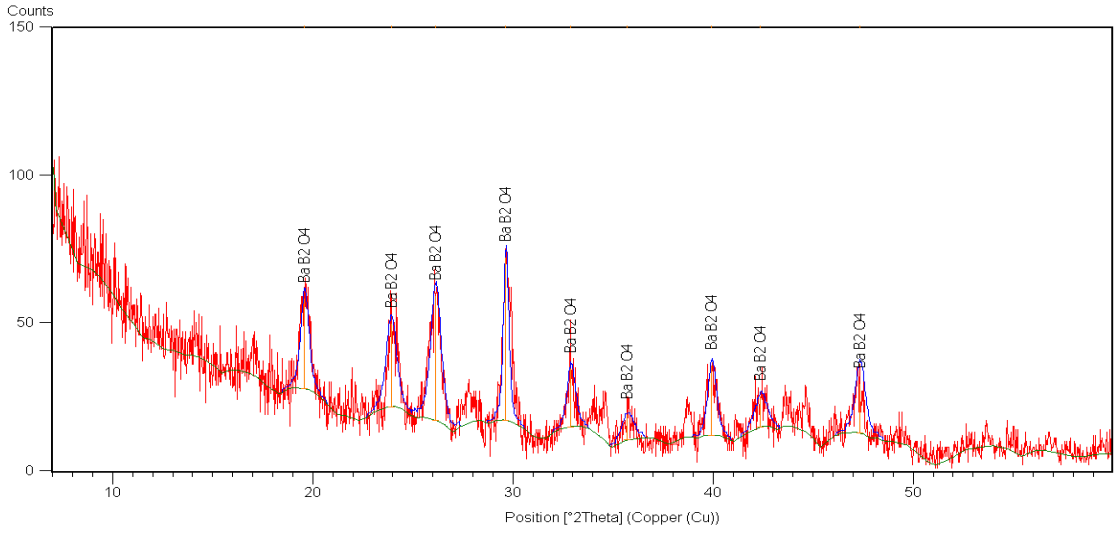


Şekil 7.22 Kristallenme süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: H_3BO_3)

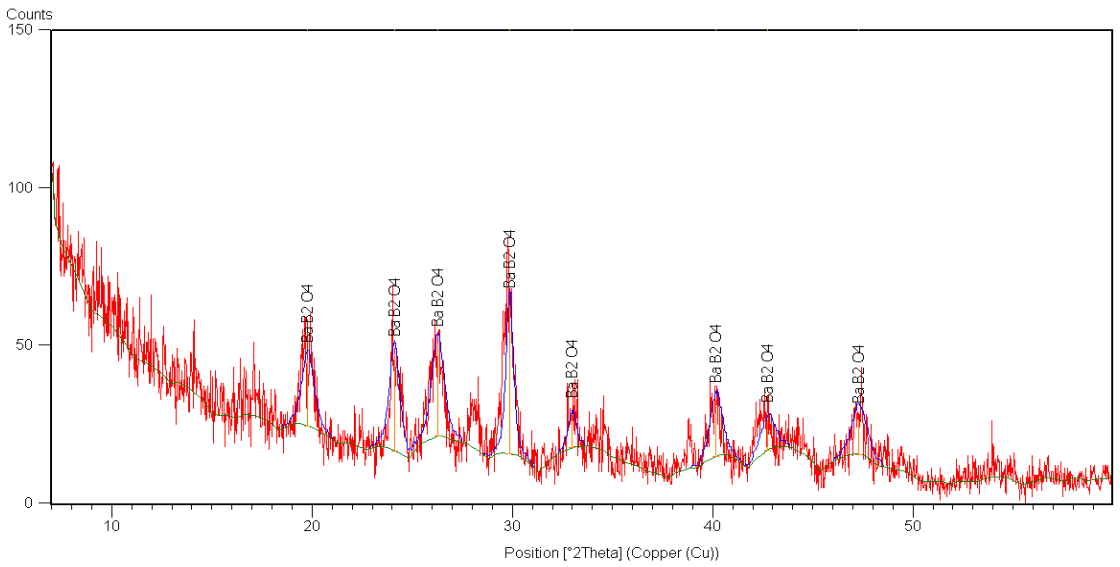
Kristallendirmede dikkat edilen bir diğer noktada, dinlendirilen çözeltinin sıcaklığı olmuştur. Çözelti oda sıcaklığında (23 ± 2 °C) sabit tutulmuş böylece sıcaklığa bağlı olarak çözünürlüğü düşen bor bileşenlerin kolayca çökmesine olanak sağlanmıştır. Deney neticelerinde elde edilen ürünlerin XRD paternleri incelendiğinde baryum metaborat kristal fazından başka bir kristal yapısına rastlanmamış oluşu, reaktanlardan ürünlere dönüşümün istenilen seviyede gerçekleştiği ve saf ürün elde edildiğini göstermektedir.



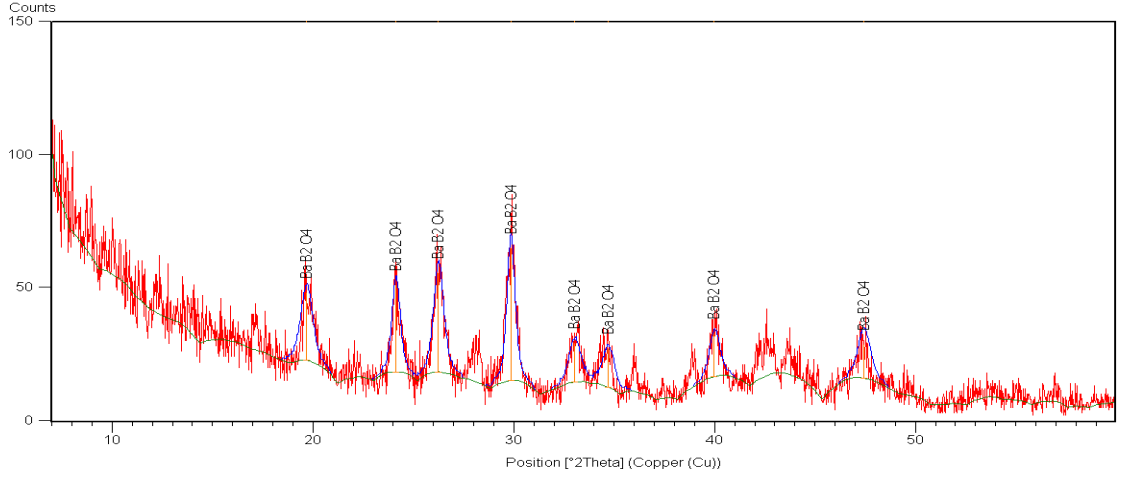
Şekil 7. 23 3 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



Şekil 7.24 4 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



Şekil 7.25 5 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)



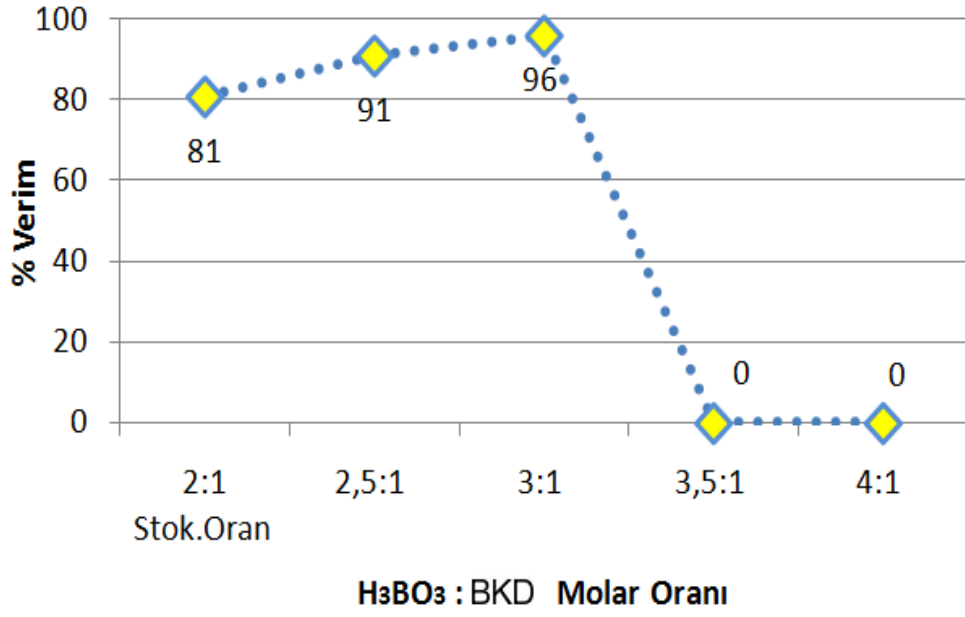
Şekil 7.26 16 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H₃BO₃)

7.1.1.5 Reaktanların Molar Oranının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Eşitlik 6.1 'de gösterilen reaksiyon dekleminde ifade edilen H₃BO₃:BaCl₂.2H₂O (H₃BO₃ : BKD) stokiometrik oranı (2:1) borik asit yönünden arttırılarak sırasıyla; 2,5:1, 3:1, 3,5:1 ve 4:1 molar oranlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Çizelge 7.5'te farklı molar oranlarda elde edilen ürünlere ait faz tanımlaması ve reaksiyon koşulları gösterilmiştir.

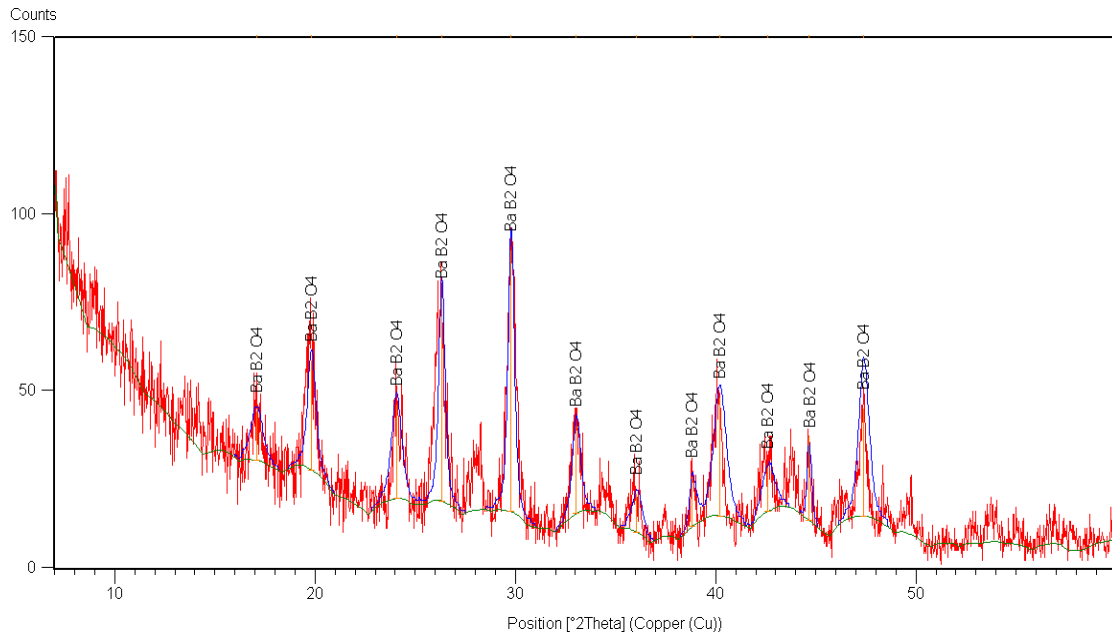
Çizelge 7. 5 Farklı molar oranlarda elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: H₃BO₃)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Molar Oran 2,5:1 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sic. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Molar Oran 3:1 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sic. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Molar Oran 3,5:1 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sic. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	Ba-B-O	00-001-0861
Molar Oran 4:1 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sic. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	AMORF		

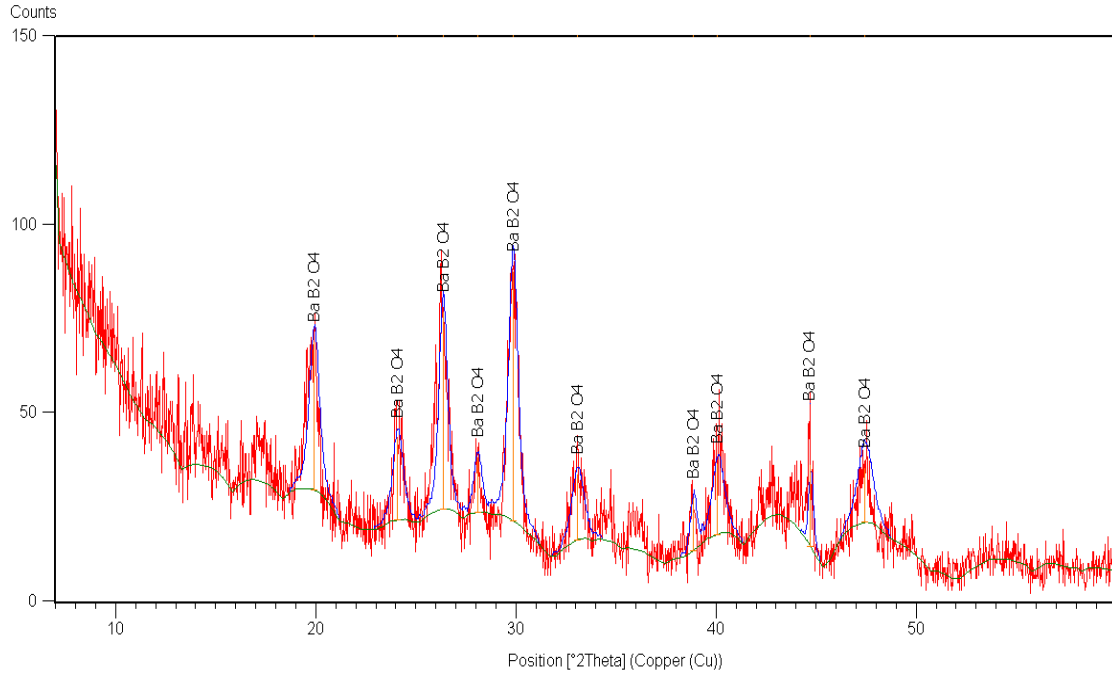


Şekil 7.27 H₃BO₃:BKD molar oranının üretim verimi üzerindeki etkisi

Reaksiyon ortamında mevcut borik asit miktarındaki artış, çözeltide iyon halde bulunan poliboratlardan derişimlerini arttırmakta ve poliborat anyonlarının direkt olarak OH- iyonu etkisiyle tetrahidroksi boron $[B(OH)_4]^-$ iyonuna dönüşerek, ortamdaki $[B(OH)_4]^-$ iyon derişiminde artmaya neden olmaktadır. Bu nedendir ki, çözelti ortamında bulunan Ba^{+2} iyonlarının büyük kısmı, $[B(OH)_4]^-$ ile reaksiyona girerek verimdeki yükselmeye etki etmiştir (Şekil 7.27).



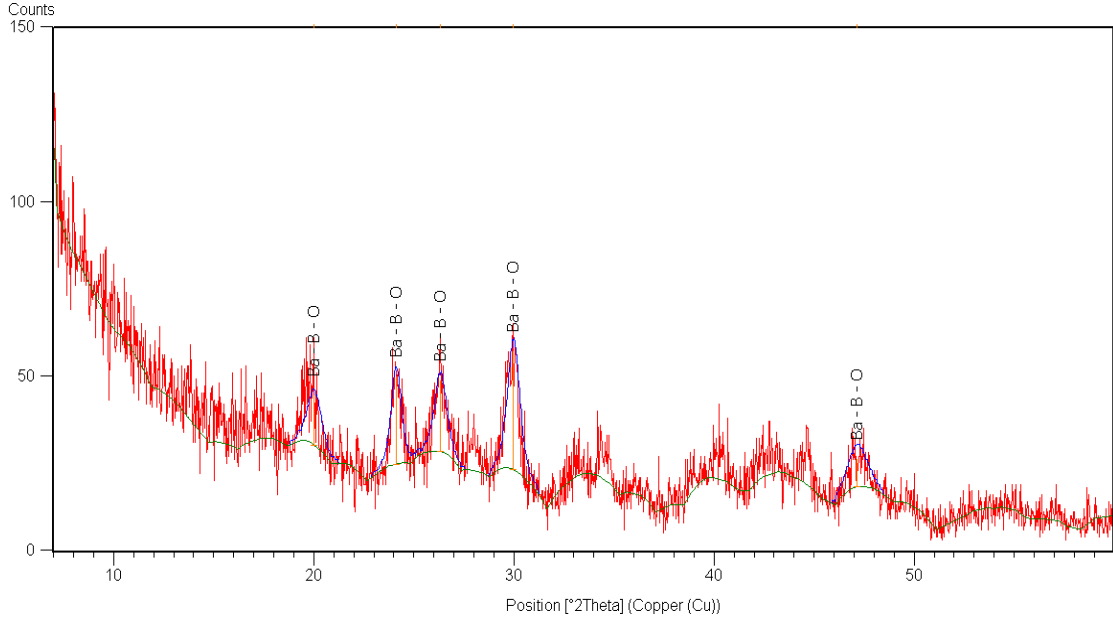
H₃BO₃: BKD 'ın 3:1'lik molar oranında ulaşılan %96'lık en yüksek verim, XRD analizi ile de desteklenmekte ve kristal yapılı BaB₂O₄ üretildiğini göstermekle birlikte elde edilen ürün içinde herhangi bir safsızlığa rastlanmamış olduğunu kanıtlamaktadır (şekil 7.29).



şekil 7.29 3:1 H₃BO₃: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni

Borik asit derişimindeki artış belirli bir noktaya kadar üretim veriminin yükselmesine sebep olurken, kritik molar oranın aşılmasıyla birlikte önce farklı kristal fazlı ürünlerin oluşmasına ve ardından amorfleşmaya varan etkilere sebep olduğu gözlenmiştir. Borik asitin bor kaynağı olarak kullanıldığı reaksiyonlarda, verimin en yüksek seviyesine ulaştığı kritik nokta, stokiometrik borik asit miktarından 1,5 kat daha fazla alınan 3:1 H₃BO₃: BKD molar oranının uygulandığı reaksiyon mekanizmasıdır.

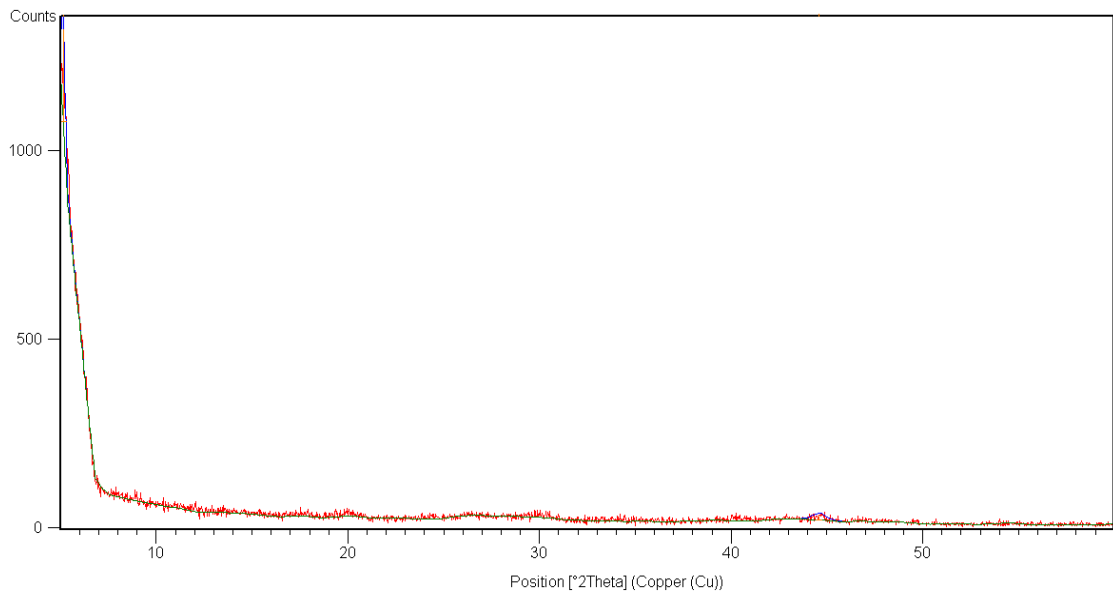
Ancak dikkat edilmesi gereken bir nokta, artan borik asit konsantrasyonlarında pH'a bağlı olarak ortamda bulunan poliborat iyonlarının, [B(OH)₄]⁻ iyonuna dönüşümünün sağlanabilmesi için, daha fazla miktarda NaOH'a ihtiyaç duyulacağıdır. 1.grup metal iyonlarının (Na, K, Cs) ortamdaki aşırısının borlu bileşiklerin dissosiyasyonlarını negatif yönde etkilediği bilinmektedir.



Şekil 7. 30 3,5:1 H_3BO_3 : BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni

Bu durumun bir sonucu olarak, 3,5:1 H_3BO_3 : BKD molar oranında, ortama eklenen NaOH fazlalığından dolayı artan Na^+ iyon konsantrasyonuna bağlı olarak, XRD analizinden de görülebileceği üzere (şekil 7.30), ana kristal faz Ba-B-O olarak tespit edilmiş olup, istenilen BaB_2O_4 fazı oluşmadığı için, verim değerinde ani bir düşme yaşanmıştır (şekil 7.27).

Borik asit miktarı daha da arttırılarak 4:1 H_3BO_3 :BKD molar oranında reaksiyon gerçekleştirildiğinde, kristal yapılı ürün elde edilemediği görülmektedir. Dolayısıyla bu noktadaki üretim verimi sıfır olarak kabul edilmektedir (şekil 7.31).



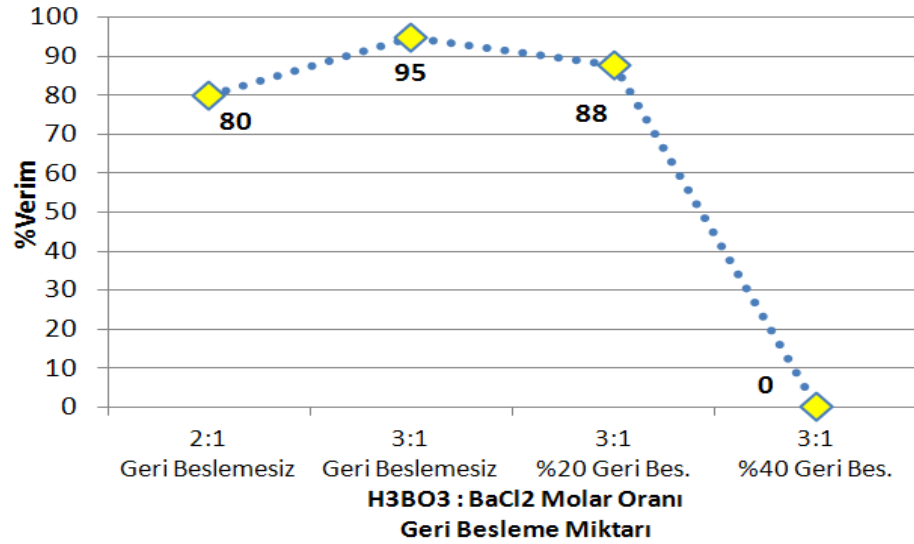
Şekil 7.31 4:1 H_3BO_3 : BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni

7.1.1.6 Borik Asit ile BaB₂O₄ Üretiminin Ultrasonik Sürekli Sisteme Adaptasyonu

Borik asitin bor kaynağı olarak kullanıldığı reaksiyon mekanizması ile baryum metaborat üretiminde kullanılmak üzere, laboratuvar ölçeğinde ultrasonik sürekli üretim sistemi tasarlanmıştır (Şekil 6.4) . Diğer deney sistemlerinde belirlenmiş olan üretim parametreleri dikkate alındığında kesikli üretimde borik asitin miktarının stokiometrik orandan 1,5 kat fazla alınması halinde (molar oran: H₃BO₃:BaCl₂ / 3:1) en yüksek verime ulaşıldığı belirlenmiştir (şekil 7.27). Budurumda reaksiyon ardından elde edilen süzüntü içinde kullanılmadan kalması muhtemel borik asit ve sodyum hidroksit kalıntılarının tekrar değerlendirilmesi için, reaktöre süzüntüden geri besleme verilmesi düşünülmüş ve reaktör hacminin %20'si ve %40'ı oranlarında geri besleme bağlanmıştır. Ayrıca sürekli sistemde geri besleme olmadan elde edilen ürünler ve üretim verimleri karşılaştırılmıştır. Üretim parametreleri ile birlikte elde edilen ürünlere ait kristal faz tanımlamaları çizelge 7.5'te gösterilmiştir.

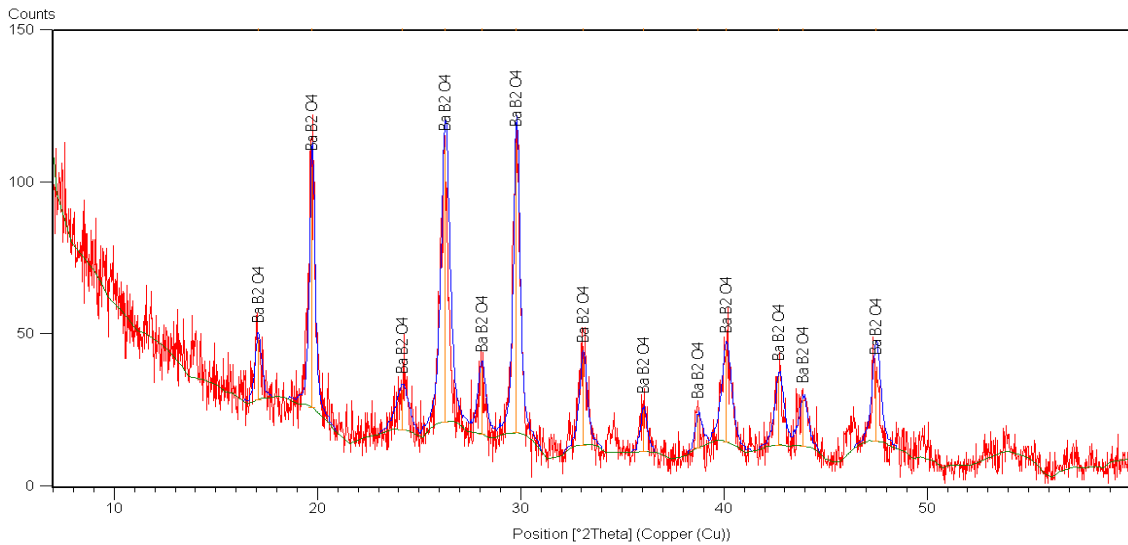
Çizelge 7. 6 Sürekli sistemde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları ve reaksiyon şartları
(BK: H₃BO₃)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Sürekli Sistem Geri Beslemesiz Molar Oran 2:1 Reak. Sür. : 5 dk / Reak.Sıc. : 80°C Kris. Sür. : 2 sa / pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Sürekli Sistem Geri Beslemesiz Molar Oran 3:1 Reak. Sür. : 5 dk / Reak.Sıc. : 80°C Kris. Sür. : 2 sa / pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Sürekli Sistem % 20 Geri Besleme Molar Oran 3:1 Reak. Sür. : 5 dk / Reak.Sıc. : 80°C Kris. Sür. : 2 sa / pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Sürekli Sistem % 40 Geri Besleme Molar Oran 3:1 Reak. Sür. : 5 dk / Reak.Sıc. : 80°C Kris. Sür. : 2 sa / pH : 13	Barium Borate	Ba-B-O	00-001-0861

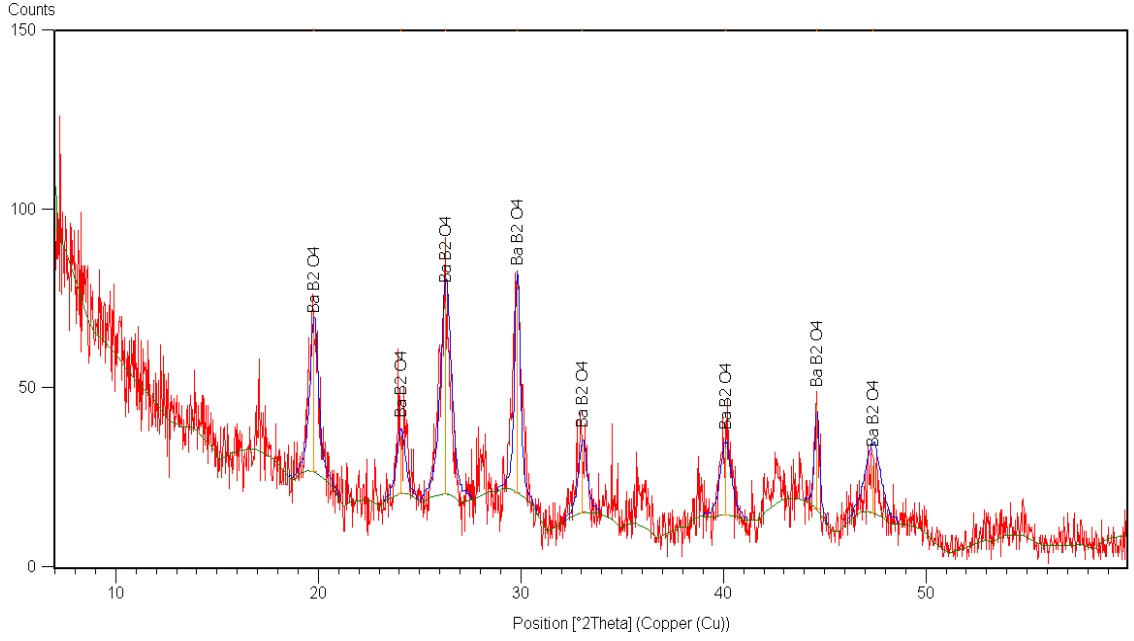


Şekil 7.32 Sürekli sistemde elde edilmiş üretim verimleri (BK: H₃BO₃)

Stokiometrik oranlarda (H₃BO₃: BKD / 2:1) ve stokiometrik miktardan 1,5 kat fazla (H₃BO₃: BKD / 3:1) alınan borik asit ve baryum klorür, sürekli üretim sisteminde reaktöre geri besleme bağlanmadan reaksiyona sokulmuş ve kesikli üretimden elde edilen verime paralel olarak herhangi bir verim kaybı yaşanmadan sırasıyla %80 ve %95'lik verim ile üretilmişlerdir (şekil 7.32). Sürekli sistemde üretimin sağlıklı bir şekilde gerçekleştiği, XRD analizlerinde de görülmüş ve 00-035-0181 PDF numaralı BaB₂O₄ kystal faz yapısına ait ilk üç difraksiyon piki her iki üretim içinde sırasıyla 26,2864°, 29,7874°, 19,7351° ve 26,3538°, 29,8381°, 19,9414° 2θ değerlerinde kaydedilmiştir (şekil 7.33 ve şekil 7.34).



Şekil 7.33 2:1 molar oranı ile geri beslemesiz sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H₃BO₃)

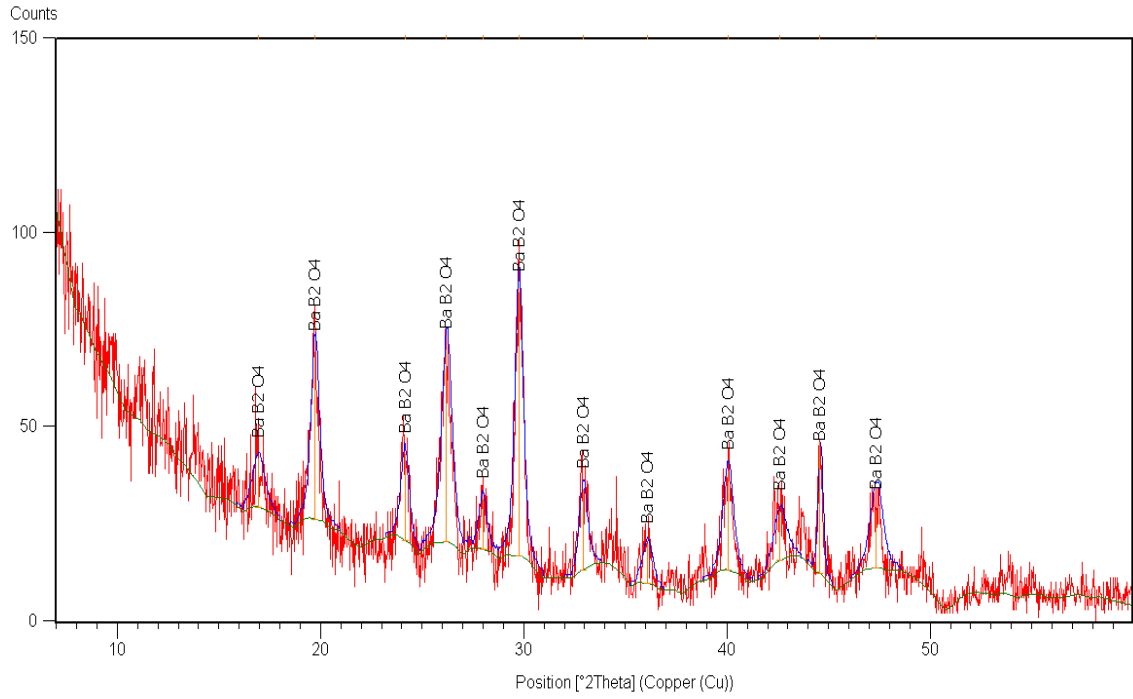


Şekil 7.34 3:1 molar oranı ile geri beslemesiz sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)

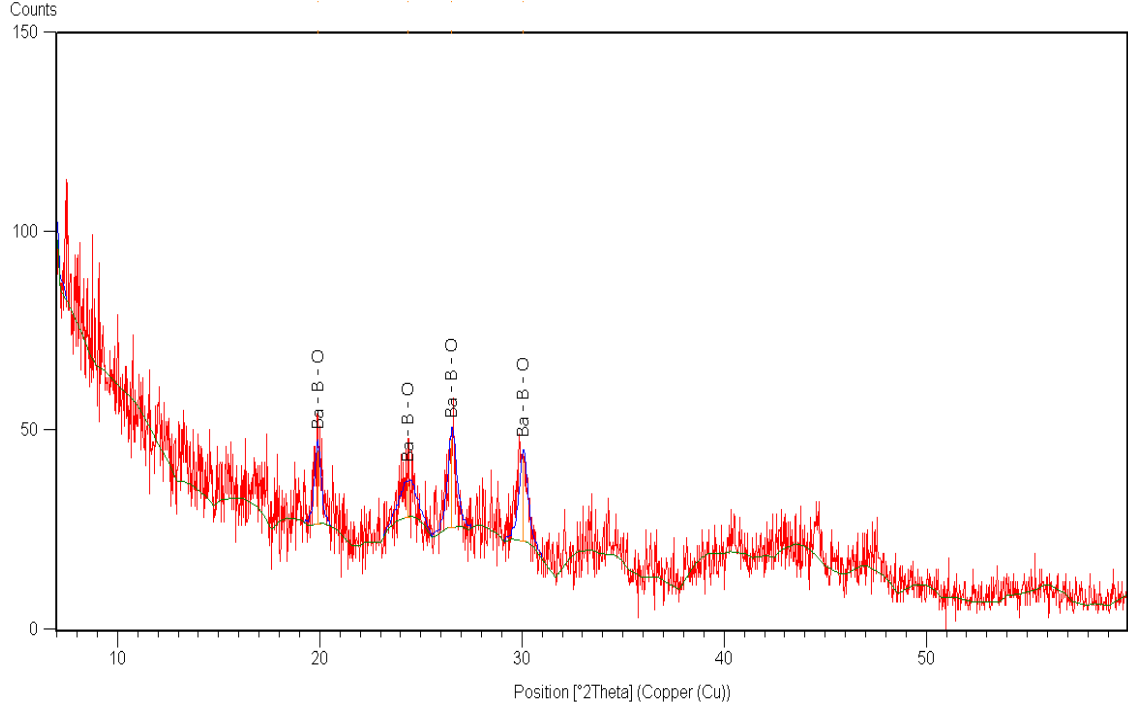
Sürekli sistemde işleyen reaktöre ana çözelti miktarının %20'si kadar geri besleme bağlandığında verimde belirgin bir düşüş yaşandığı görülmüş, ancak elde edilen ürünün XRD analizinde kristal yapısında herhangi bir bozulma ve değişiklik tespit edilmemiştir. %20 geri besleme ile sürekli sistemde elde edilen numunenin XRD analizinde 00-035-0181 PDF kart numarası ile belirtilen BaB_2O_4 kristal fazına ait difraksiyon pikleri $29,7524^\circ$ (%100), $26,2033^\circ$ (% 91) ve $19,7284^\circ$ (%63) 2θ değerlerinde kaydedilmiştir (şekil 7.34). 3:1 / H_3BO_3 :BKD molar oranlı reaksiyon mekanizmasında sürekli sistemde %20'lik geri besleme uygulandığında, reaktöre ilave edilen NaOH miktarında %10, %40 geri besleme bağlandığında ise geri beslemesiz sisteme kıyasla %20 'lik bir NaOH tasarrufu sağlanmıştır. Bu durumun nedeni, çöktürücü ajan olarak reaktöre ilave edilen NaOH'ın sürekli sistem dahilinde geri besleme yoluyla daimi şekilde artarak ortamda birikmesidir. NaOH fazlasının ortamda birikimi, çözeltideki Na^+ iyonlarının derişiminde bir artışa sebep olmakta ve çözeltideki Na^+ iyon miktarındaki artış mononükleik ve polinükleik borat iyonların dissasyonları üzerinde olumsuz etki göstererek neticede verim düşmesine sebebiyet vermektedir.

Reaktöre beslenen geri döngü çözeltisi miktarı arttırılarak % 40 seviyesine geldiğinde, ürünün kristal fazı değişmekte ve BaB_2O_4 yapısı bozularak, 00-001-0861 PDF kart numarası ile kaydedilen Ba-B-O fazına dönüşmektedir (şekil 7.36).

Bu durumda üretimi hedeflenen kristal yapıyı ürün elde edilemediğinden, üretim verimi sıfır olarak kabul edilmektedir (şekil 7.32).



Şekil 7.35 3:1 molar oranı ile %20 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni(BK: H_3BO_3)



Şeki 7.36 3:1 molar oranı ile % 40 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: H_3BO_3)

7.1.1.7 H₃BO₃'den Üretilen BaB₂O₄'ün Karakterizasyonu ve β -Formuna Dönüşümü

Eşitlik 6.1'de gösterilmekte olan reaksiyon mekanizması kullanılarak yürütülmüş olan üretimlerden kaydedilen veriler değerlendirildiğinde, daha yüksek üretim verimlerine ulaşılmış olmasına rağmen, reaksiyon koşulları ve üretim verimi ilişkisi baz alındığında %80'lik verimle çok daha rantabl olan D142 kodlu üretimin optimum reaksiyon parametreleri aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

Çizelge 7. 7 D142 kodlu üretimin optimum reaksiyon parametreleri

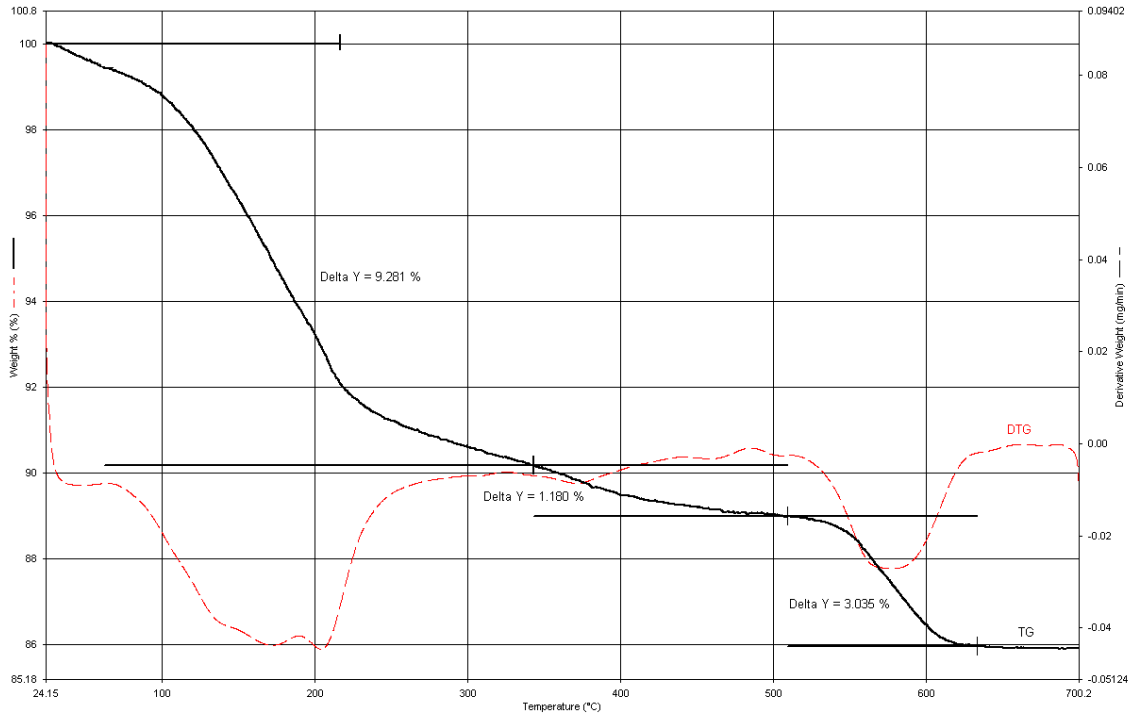
Reaksiyon Sıcaklığı	80° C
Reaksiyon Süresi	5 dakika
H ₃ BO ₃ : BKD molar oranı	2:1
Ortam pH'sı	13
Kristalizasyon Süresi	2 sa
Üretim Verimi	% 80

Elde edilen ürünlerin termogravimetrik analizleri yapılmış ve kaydedilen datalardan yapıda iki mol su bulunduğu hesaplanmıştır. Örnek olarak, Şekil 7.37'de D142 kodlu üretimden elde edilen numunenin TG ve DTG eğrileri görülmektedir.

24 – 700° C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilen analiz sonunda elde edilen TG ve DTG eğrilerinden, iki mol suyun yapıdan kademeli olarak uzaklaştığı belirlenmiştir.

65-336°C sıcaklık aralığında toplam su miktarının % 9,3'ünün, 336 – 490°C aralığında % 1,2'sinin ve son olarak da 490 – 630°C sıcaklık aralığında % 3,04'ünün yapıdan uzaklaştırılarak susuz ürün elde edilebileceği tespit edilmiştir.

Belirlenen sıcaklıklarda numuneler iki saat boyunca kalsine edilmişlerdir. Ardından yapılan XRD analizleriyle faz tanımlamaları yapılmıştır (Çizelge 7.8).



7.37 D142 kodlu üretime ait TG/DTG analiz sonucu

Çizelge 7. 8 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D142'nin kristal fazları

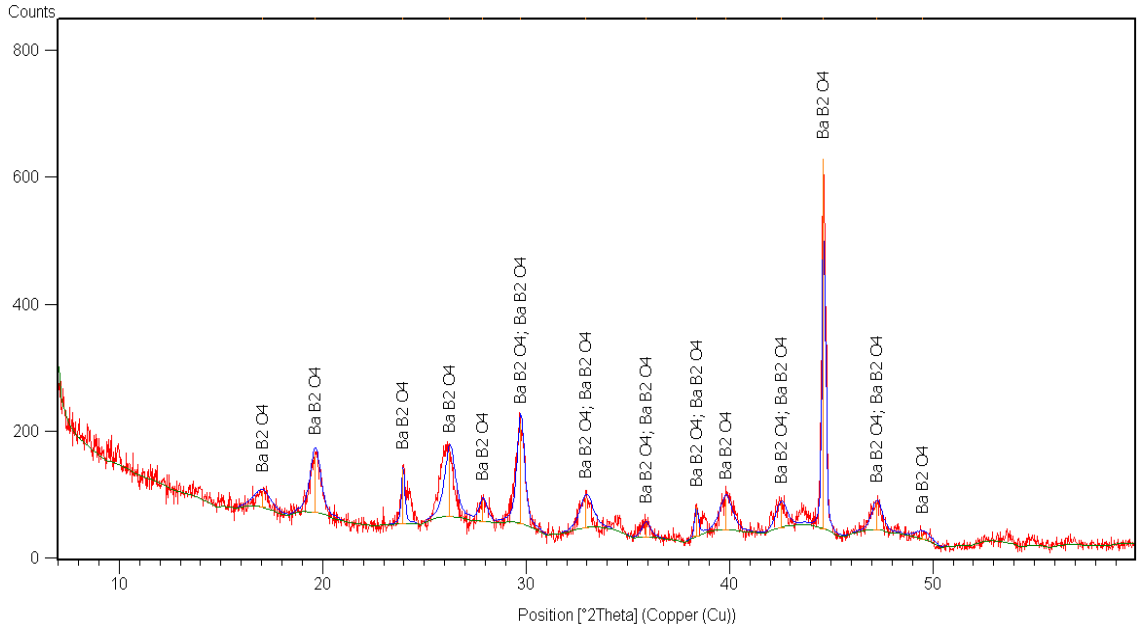
Kalsinasyon Sıcaklığı	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
340 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 01-083-0914
490 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-038-0722
630 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ (BaO)(B ₂ O ₃)	01-085-0914 01-071-2184

Şekil 7.38'de 340°C kalsine edilmiş numunenin XRD paterni görülmektedir. Sıcaklık etkisiyle pik şiddetlerinde artma görülmekle birlikte, 00-035-0181 PDF numaralı BaB₂O₄ kristal fazı yanında, beta formuna ait 01-085-0914 PDF numaralı, rombohedral kristal sistemine sahip, R3c uzay grubunda şekillenen BaB₂O₄ kristal fazı da tespit edilmiştir.

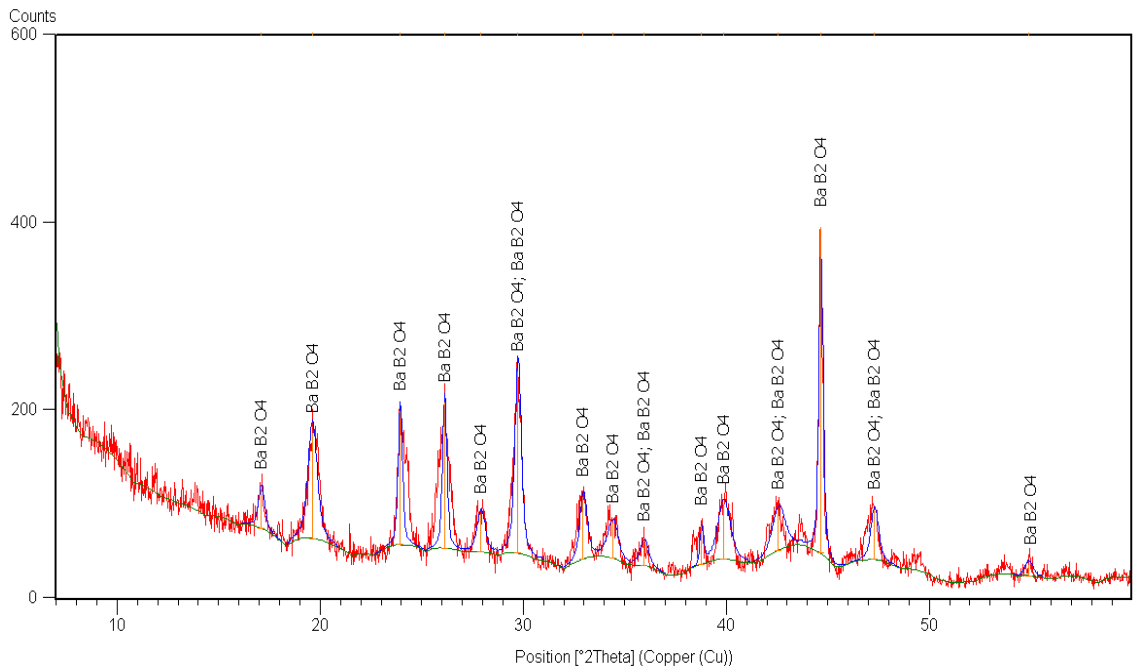
Kalsinasyon sıcaklığı 490°C olduğunda, pik şiddetlerindeki artış daha da belirginleşmekte (Şekil 7.39) ve 00-035-0181 PDF numarasıyla bilinen kristal faz ile

birlikte beta formuna ait bir başka PDF kartına kayıtlı (PDF No: 00-038-0722) rombohedral kristal sistemli R3c uzay grubuna dahil BaB_2O_4 fazı elde edilmiştir.

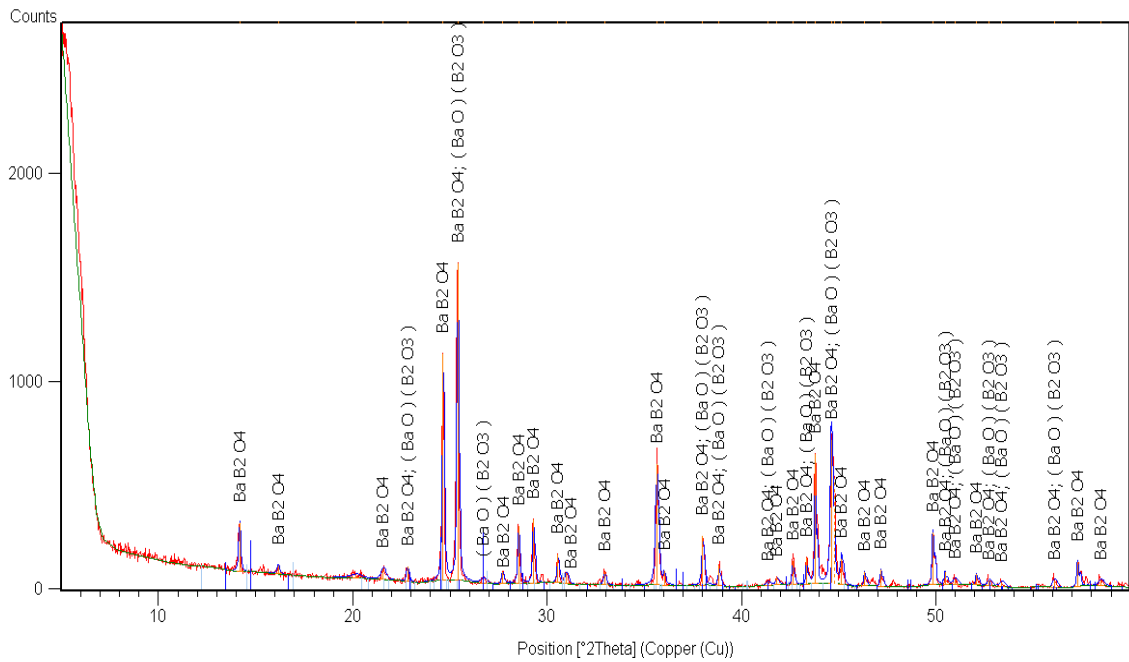
Ürünün kristal yapısının tamamen β - BaB_2O_4 formuna dönüşümü ancak 630 °C’de yapılan kalsinasyon işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.40’da görüleceği gibi kalsinasyon sıcaklığının 630°C’ye ulaşması ile birlikte, tespit edilen difraksiyon piklerinin sayısında belirgin bir artış olmuştur.



Şekil 7.38 D142 ürününün 340°C’de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni



Şekil 7.39 D142 ürününün 490 °C’de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni

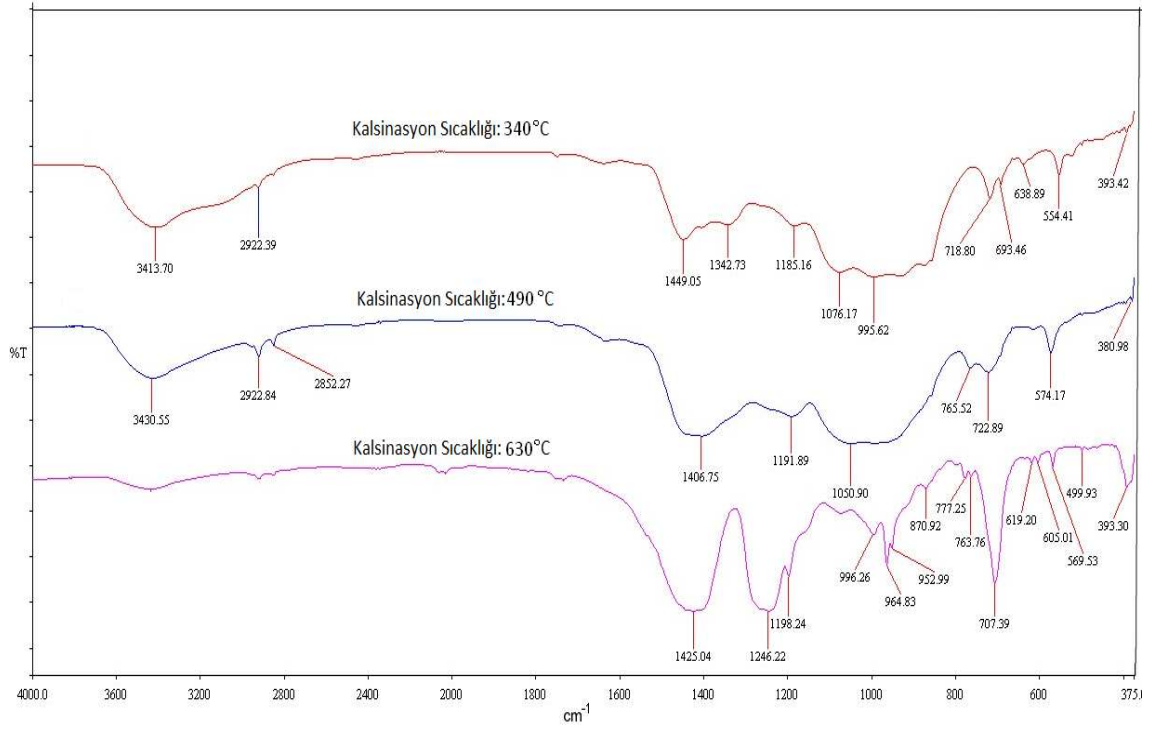


630°C’de kalsine edilen numunede kaydedilen difraksiyon piklerinin tamamı R3c uzay grubunda, rombohedral kristal sistemi ile şekillenen β -BaB₂O₄ kristal fazına aittir ve ikincil fazlara ait herhangi bir pik tespit edilmemiştir. Kaydedilen PDF numaraları sırasıyla, 01-085-0914 ve 01-071-2184’tür ve ilk üç pik değeri 25,3948° (%100), 44,6082° (%75) ve 24,6456° (%71) difraksiyon derecelerinde kaydedilmiştir.

Kalsine edilen ürünün kimyasal yapısı ile ilgili karakterizasyonlar FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.41’de görülen FTIR analiz sonucuna göre her üç numune de birbirleriyle yapısal benzerlikler içermektedir. 3600 - 3300 cm^{-1} band bölgesindeki pikler O-H gerilim pikleridir.

2900 – 2200 cm^{-1} arasındaki pikler hidrojen bağlarından dolayı oluşan O-H gerilimlerine ait piklerdir. 340 ve 490 $^{\circ}\text{C}$ 'lerde kalsine edilen numunelerde bahsedilen iki band bölgesi aralığında piklerin olması ve 630 $^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilen numunede bu piklerin ortadan kalkması, termogravimetrik analizlerle uyuşmakta ve yapıdaki suyun 630 $^{\circ}\text{C}$ uzaklaştığını göstermektedir.

1450 – 1300 cm^{-1} band aralığı içindeki pikler asimetrik $\text{B}_3\text{-O}$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve kalsinasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak pik şiddetinde de bir artma gözlenmektedir.



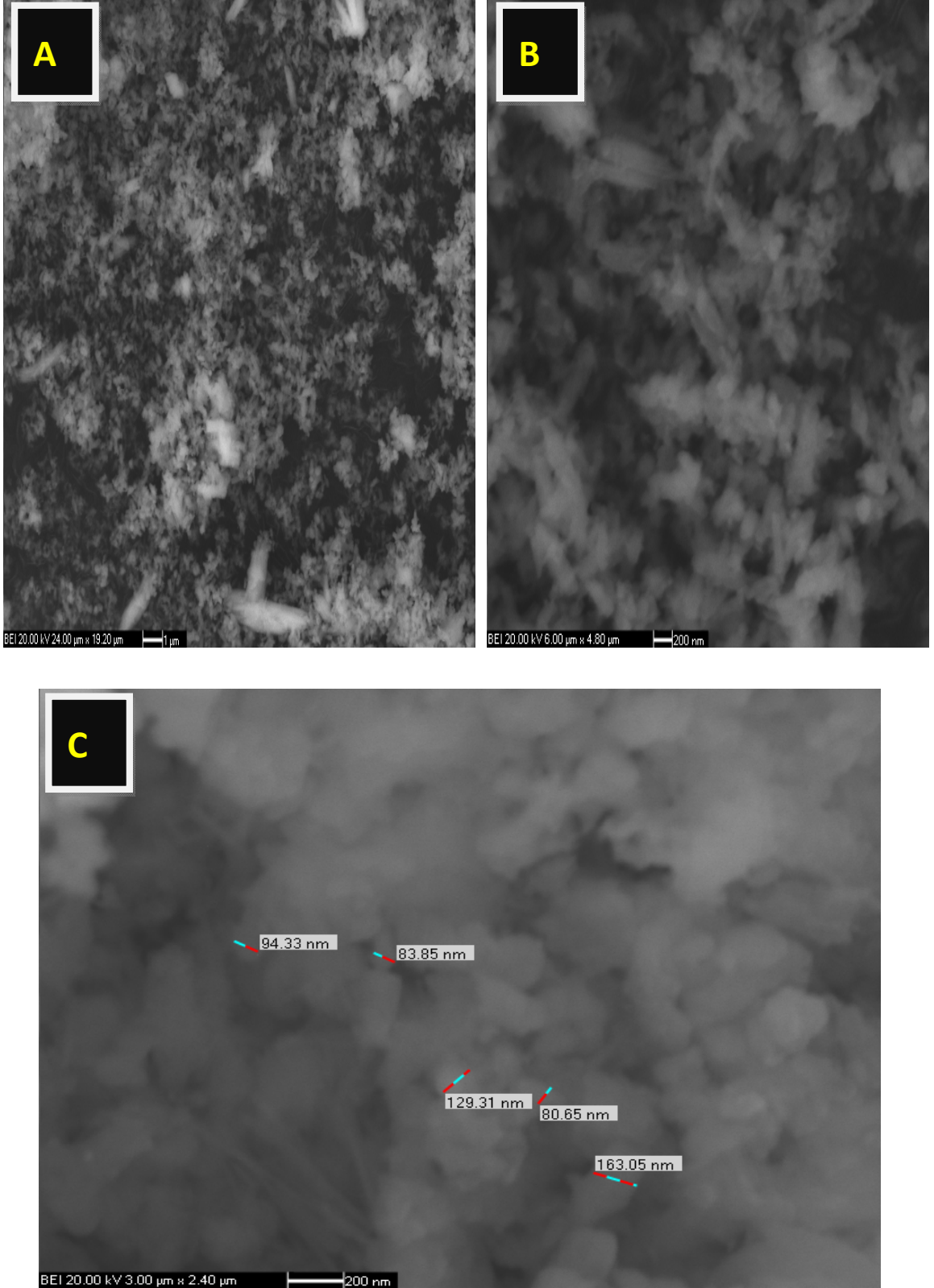
Şekil 7.41 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D142 numunesinin FTIR sonucu

890 - 740 cm^{-1} arasındaki bölge $\text{B}_4\text{-O}$ simetrik gerilimlerinden oluşan pikleri içerir ve bu band aralığındaki pikler sadece 630 °C'de kalsine edilen numunede ortaya çıkmıştır.

750 – 620 cm^{-1} band aralığı düzlem dışı $\text{B}_3\text{-O}$ bükülmelerini gösterir ki, her üç numunede de bu bölgede pikler kaydedilmiştir. 590 – 510 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen pikler $\text{B}_3\text{-O}$ ve $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerinden kaynaklanmaktadır.

500 – 380 cm^{-1} band aralığında tanımlanan pikler $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerine aittir. Ayrıca 460-570 cm^{-1} bölgesinde ki pikler Ba-O bağlarına aittir. FT-IR analizi neticesinde BaB_2O_4 yapısının oluştuğu görülmektedir.

Borik asit ve baryum klorür dihidratın reaktan olarak kullanıldığı reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin nano yapıları SEM analizi ile tespit edilmiştir. Şekil 7.42'de 80°C reaksiyon sıcaklığında 5 dakika boyunca ultrasonik ses dalgaları eşliğindeki reaksiyon ardından elde edilen ürünün (Ürün kodu D142) SEM kayıtları verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, herhangi bir ilave işleme tabi tutulmadan, sadece geliştirilen üretim teknikleriyle nano boyutlu malzeme sentezlendiği görülmektedir.



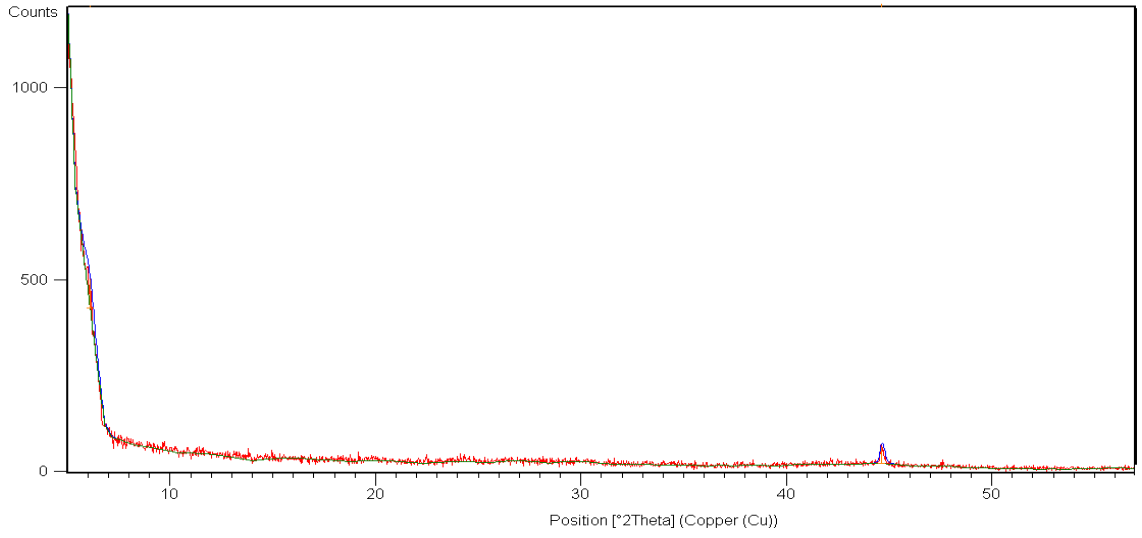
Şekil 7.42 D142 numunesinin SEM görüntüsü. A x5000 büyütme, B x20000 büyütme ve C x40000 büyütme.

7.1.2 Ultrasonik Çöktürme Metodu ile BDH' tan Baryum Metaborat Üretimi

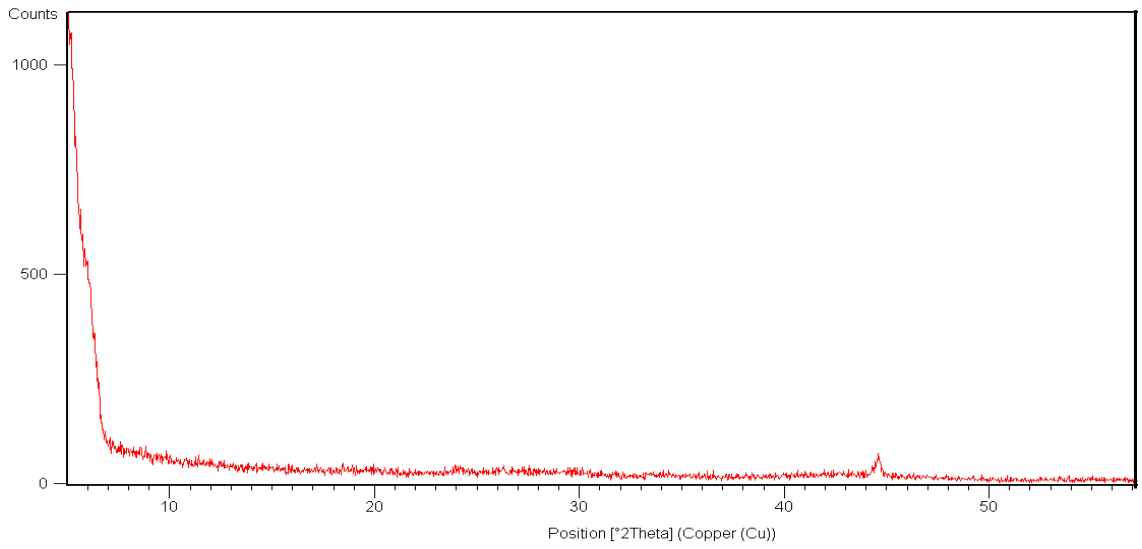
7.1.2.1 Çözelti pH'sının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

80 °C saf su içerisinde boraks dekahidratın (BDH) tamamen çözülmesi ile hazırlanan 0,2 M'lık BDH çözeltisi üzerine stokiometrik miktarda $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BKD) ilave edilmiş ve çözeltinin pH'sı 9,5 olarak ölçülmüştür. Bu pH değerinde çözeltide çökelti oluşumu gözlenmesine rağmen, çöken numunenin 10° - 60° arasında değişen difraksiyon açılarında yapılmış olan XRD analizleri ile kristal faz tanımlamaları incelendiğinde, kristal yapısının oluşmadığı ve amorf ürün elde edildiği anlaşılmıştır (Şekil 7.43). Ortama NaOH ilavesini takiben pH değeri ölçülmüş ve pH 10 ve pH 11 noktalarında da çökme olmasına rağmen çökeltilerin amorf yapılı ürün olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.44 ve 7.45). Çözeltide kristal yapılı ürünün çökmesinin pH 12,5 değerinde gerçekleştiği (Şekil 7.46) ve çözeltiye eklenen NaOH çözeltisine paralel olarak artan OH^- iyon konsantrasyonu ile pH 13 değerinde de çökelmenin kristal yapılı ürün verecek şekilde meydana geldiği görülmüştür (Şekil 7.47). Reaksiyon şartları ve elde edilen ürünlerin özellikleri çizelge 7.9'da gösterilmektedir. Şekil 7.44 ve 7.45'te pH 12,5 ve 13 değerlerinde elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri verilmektedir. XRD diyagramları incelendiğinde, her iki numunedeki fazın, kristal yapılı baryum metaborat olduğu görülmüştür. Karakteristik pikler pH 12,5 değerinde elde edilen numune için sırası ile 26,1571 ° (%100), 23,9973° (%85) ve 19,7593° (%69) difraksiyon derecelerinde tespit edilmiştir.

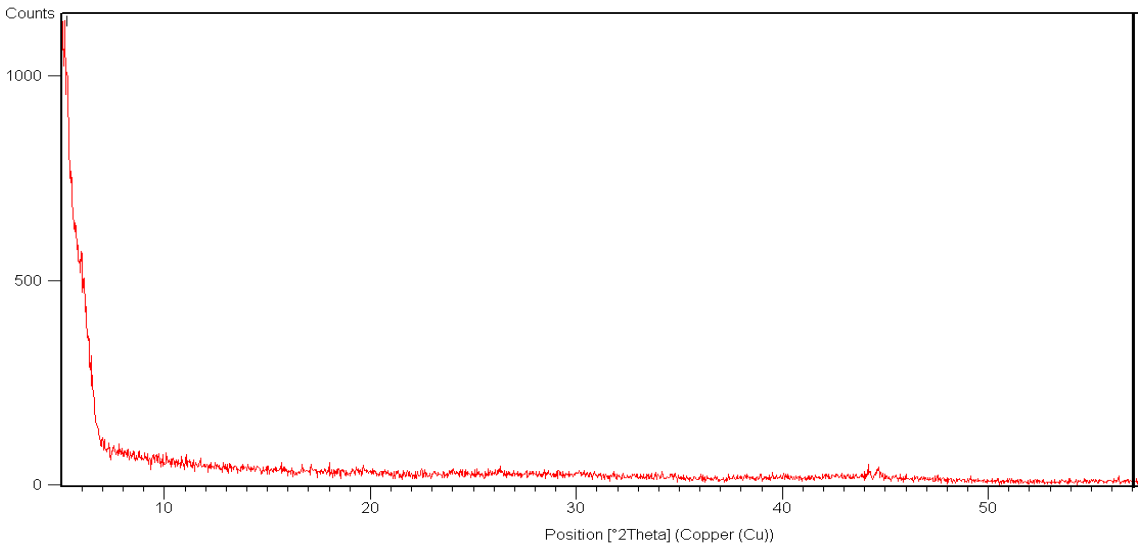
Boraks dekahidrat çözeltisi bazik karakterli olmasına rağmen, elde edilen sonuçlardan pH 12,5'den daha küçük değerlerde ortamda bulunan poliborat iyonlarının dağılımında kristal yapılı baryum metaborat yapısını oluşturacak poli anyonun yeterli seviyeye ulaşmadığı ve dinamik dengede bulunan bu polianyonların, artan OH^- iyon konsantrasyonu ile hızla birbiri içinde dönüşüme uğrayarak tetrahidroksi boron iyonunun oluştuğu görülmüştür. OH^- iyon konsantrasyonunun pH 13 olacak şekilde artırılmasının, poliborat iyonlarının tetrahidroksi boron iyonuna dönüşümünü olumsuz yönde etkilemediği ve dolayısı ile kristal yapılı baryum metaborat üretilebildiği sonucuna varılmıştır.



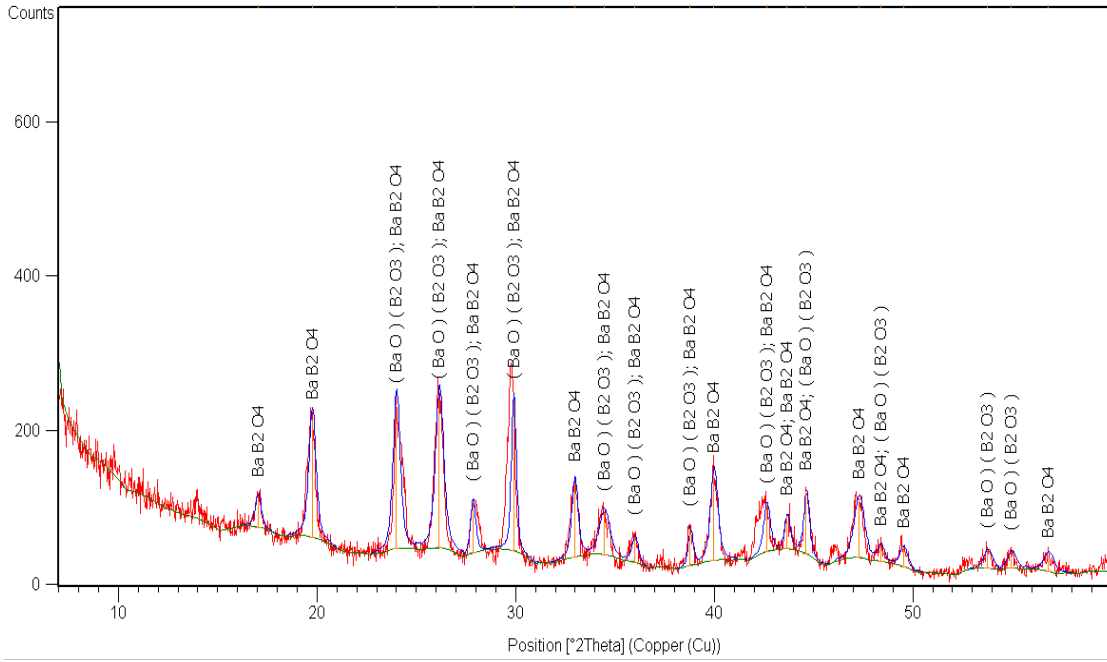
Şekil 7. 43 pH 9,5 değ erinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



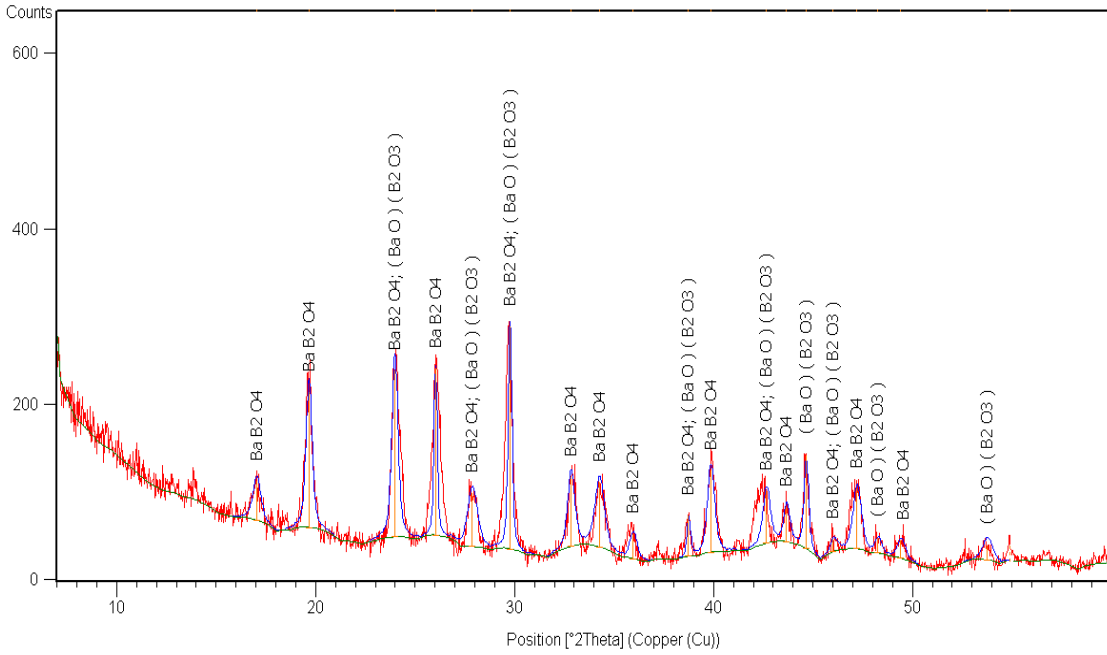
Şekil 7. 44 pH 10 değ erinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7. 45 pH 11 değ erinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

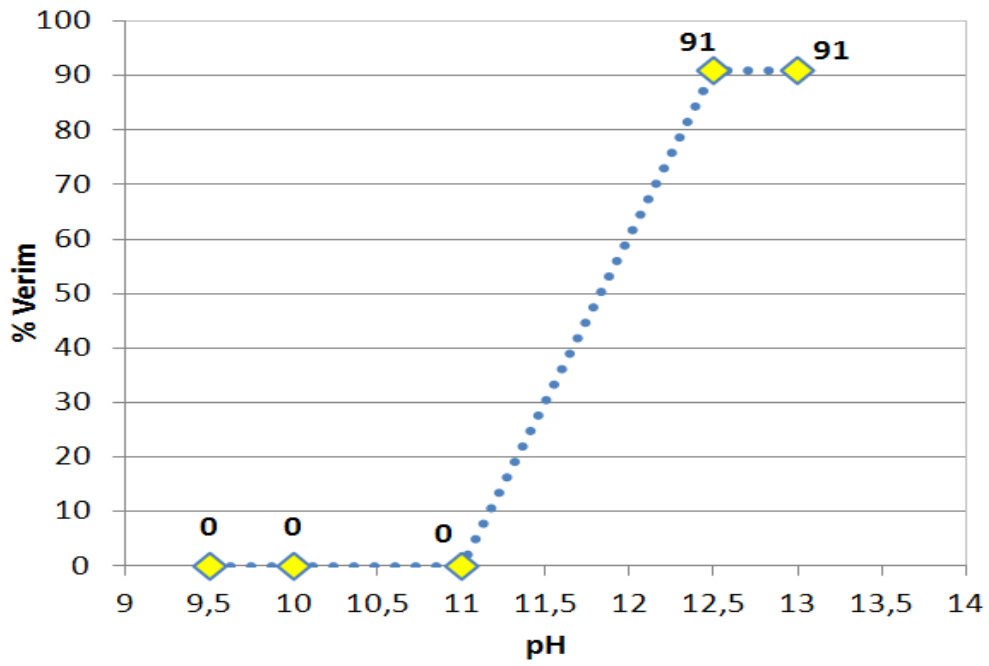


Şekil 7. 46 pH 12,5 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7.47 pH 13 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

pH 9,5, 10 ve 11 değerlerinde çökme gerçekleşmesine rağmen, kristal yapılu ürünün pH 12,5 ve üzerindeki değerlerde oluşmasının nedeni, çözelti içinde birbirleriyle dinamik denge halinde bulunda poliborat iyonlarının pH 10-11 aralığında sırasıyla $B_3O_3(OH)_5]^{-2}$ ve $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ yapısında bulunması ve artan OH^- iyonu konsantrasyonuna paralel olarak çözeltideki poliboratların ana bileşenin $[B(OH)_4]^-$ iyonuna dönüşmesi ile birlikte kristal yapılu ürünün çökmesidir.



Şekil 7.48 Üretim veriminin pH'a bağlı değişimi (BK: BDH)

Baryum metaborat üretim verimindeki değişimin, boraks dekahidrat çözeltisinin pH değeri ile olan ilişkisi Şekil 7.48'de görülmektedir. Kristal yapılu ürünün pH 12,5 değerinde çökmesinin ardından, pH değerindeki artışın herhangi bir şekilde verimi etkilemediği görülmüştür. Dolayısıyla üretim esnasında pH 12,5 değerinin altında yaşanabilecek bir düşüş, reaksiyonun devamı sırasında amorf yapılu çökeltinin meydana gelmesine neden olacağından pH değerinin 13 noktasında tutulmasının kristal yapılu çökelti oluşumunun devamlılığı açısından faydalı olacağı düşünülmüştür

Çizelge 7. 9 Farklı pH'larda elde edilen ürünlerin kristal fazları (BK: BDH)

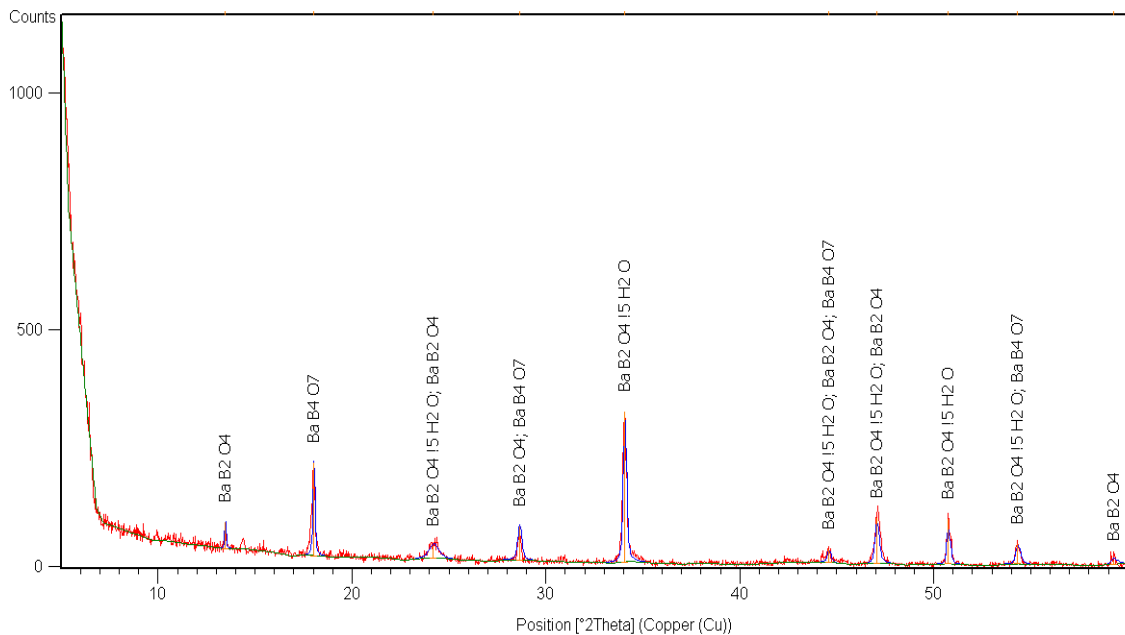
Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
pH: 9,5 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sıc.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	AMORF		
pH: 10 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sıc.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	AMORF		

Çizelge 7.9 (devam)

pH: 11 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sic.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	AMORF		
pH: 12,5 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sic.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Barium Borate	BaB_2O_4 $(\text{BaO})(\text{B}_2\text{O}_3)$	00-035-0181 01-071-2184
pH: 13 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sic.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Barium Borate	BaB_2O_4 $(\text{BaO})(\text{B}_2\text{O}_3)$	00-035-0181 01-071-2184

7.1.2.2 Reaksiyon Sıcaklığının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Boraks dekahidrat çözeltisinde reaksiyon sıcaklığının baryum metaborat üretim verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla reaktanların sudaki çözünürlük değerleri göz önüne alınarak 35, 45, 50, 65, 80, 90 ve 95 °C’lerde deneyler yapılmış ve reaksiyon koşullarıyla birlikte elde edilen ürünlerin özellikleri çizelge 7.10’da gösterilmiştir. Şekil 7.49’da 35 °C’de yürütülmüş olan deneyden elde edilen ürünün XRD paterni görülmektedir.



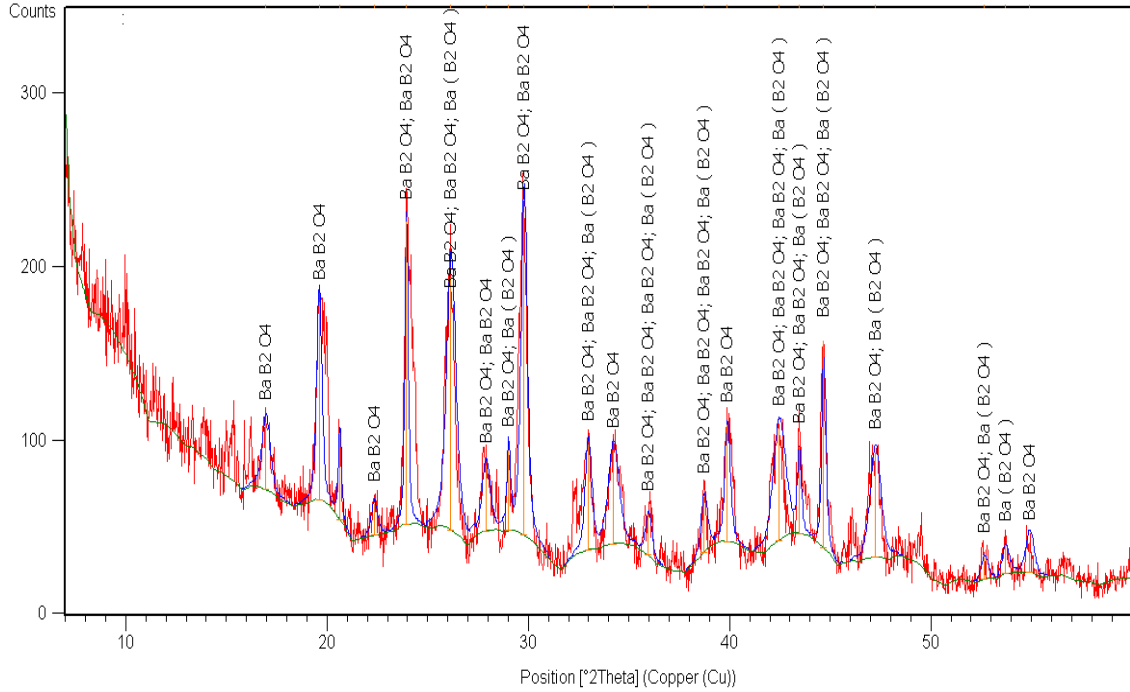
Şekil 7.49 35 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

35 °C’de yapılan deneyde, reaktanların çözülmesinde herhangi bir problem yaşanmamış ve reaksiyon esnasında çökme gerçekleşmiştir. Ancak belirtilen sıcaklık değerinde çökmenin beklenen şekilde gerçekleşmesine rağmen XRD analizinde farklı kristal faza sahip baryum boratın da tespit edilmesi ve ana fazın yapısında 5 su içeren 00-40-0741 PDF numaralı $BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$ olması (Şekil 7.49) ve piklerin şiddetlerinin de düşük oluşu dikkate alındığında 35 °C’lik sıcaklığın üretim açısından elverişli olmadığını göstermiştir.

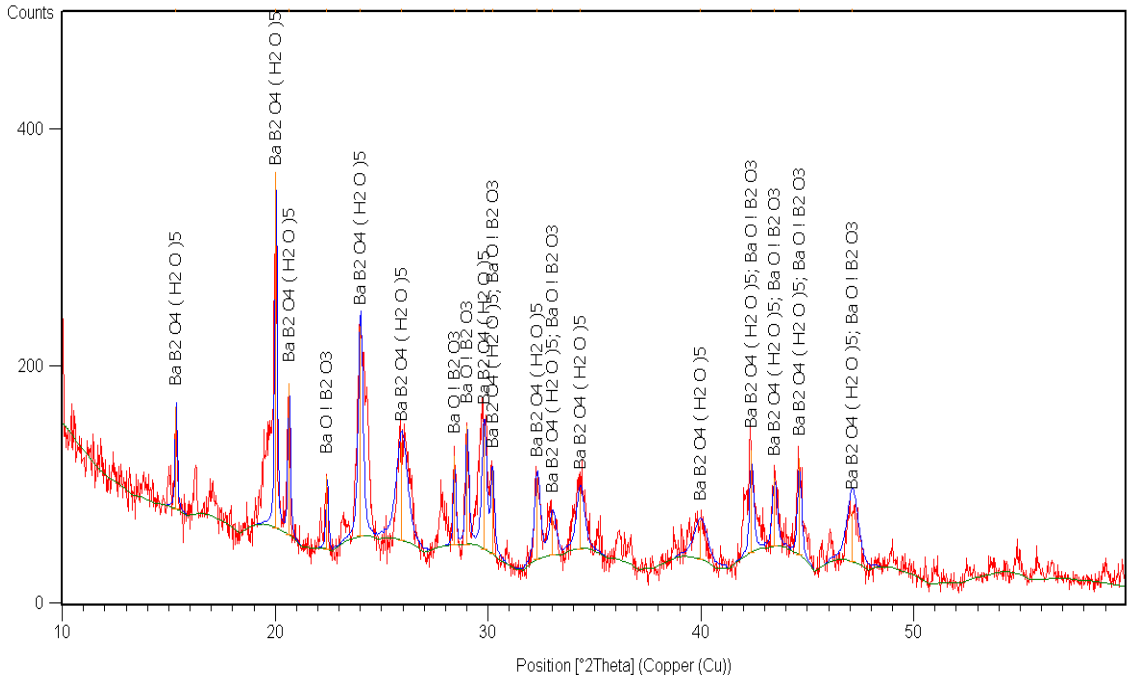
Çizelge 7. 10 Farklı reak. sıcaklıklarında elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: BDH)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Reak.Sıc. : 35 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate Barium Borate	$BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$ BaB_2O_4 Ba_4O_7	00-040-0741 00-015-0862 00-015-0860
Reak.Sıc. : 45 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4 $Ba(B_2O_4)$ BaB_2O_4	00-035-0181 00-015-0862 00-024-0086
Reak.Sıc. : 50 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	$BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$ (BaO)(B ₂ O ₃)	01-074-0549 00-006-0224
Reak.Sıc. : 65 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak.Sıc. : 80 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak.Sıc. : 90 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak.Sıc. : 95 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181 00-024-0086

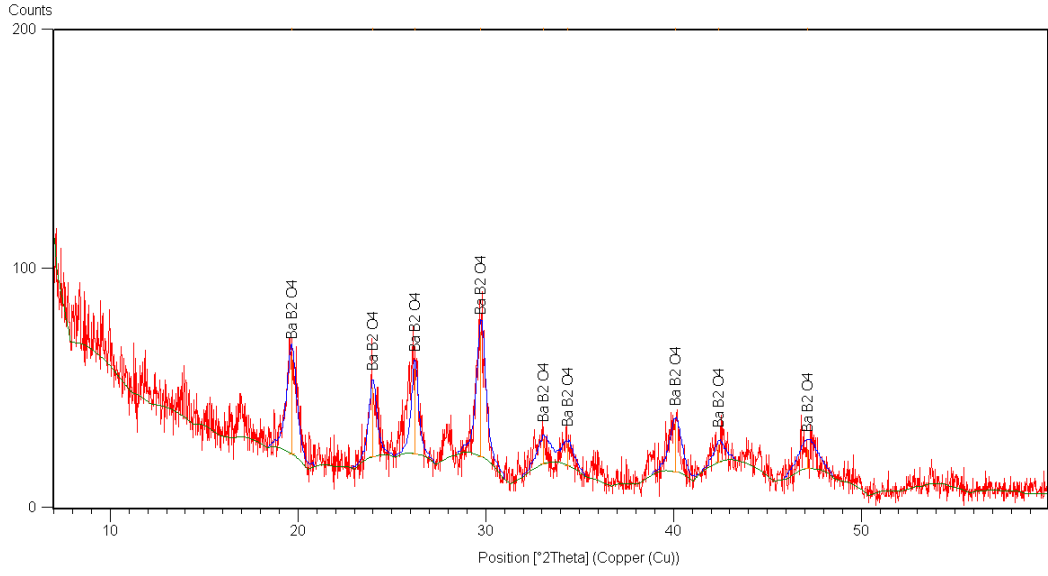
45, 50, 65, 80, 90 ve 95 °C de elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri, sırasıyla Şekil 7.50, 7.51, 7.52, 7.53, 7.54 ve 7.55’de gösterilmektedir. Reaksiyon sıcaklığındaki artışla birlikte, XRD analizleri incelendiğinde genel olarak artan reaksiyon sıcaklığının, ürün oluşumuna pozitif yönde etki ettiği söylenebilir.



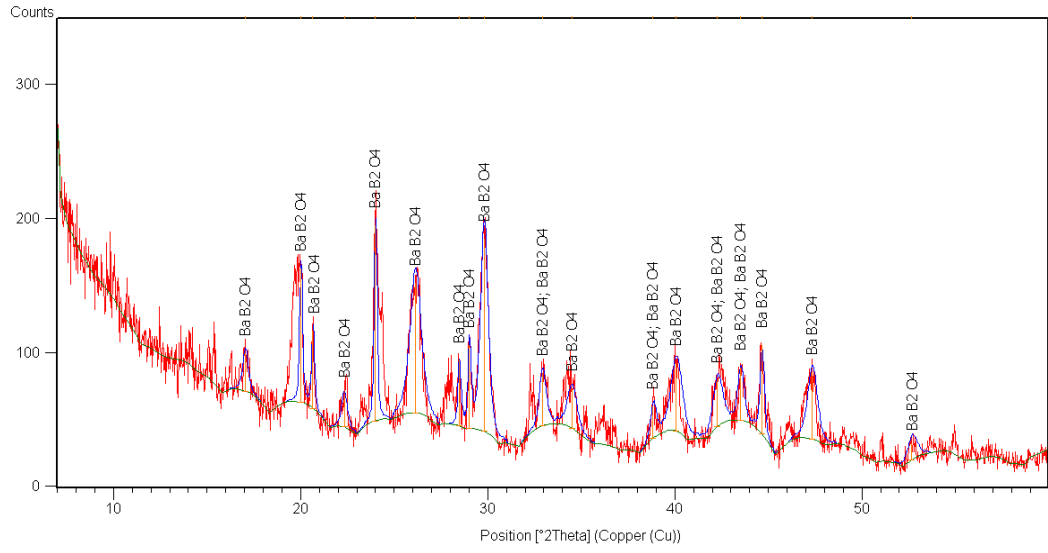
Şekil 7. 50 45 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



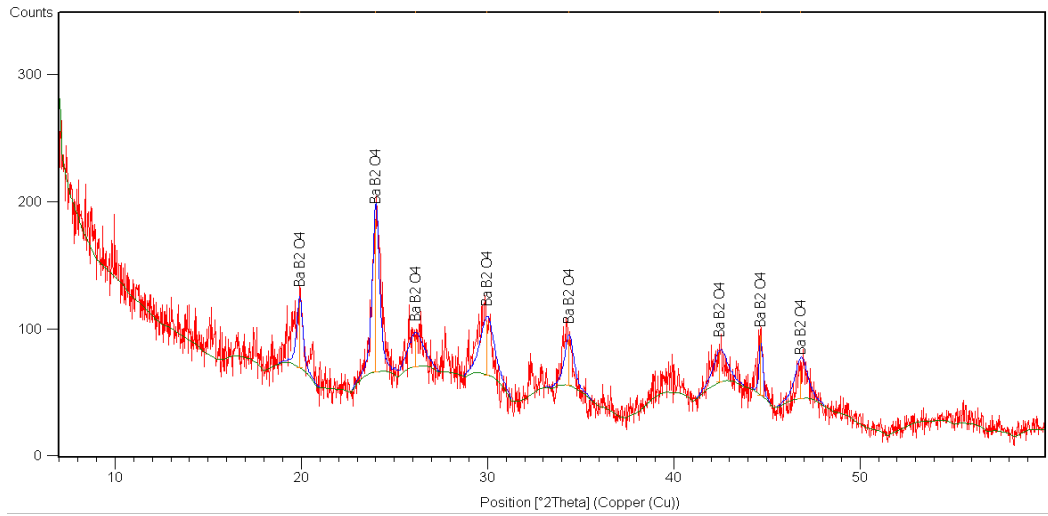
Şekil 7. 51 50 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



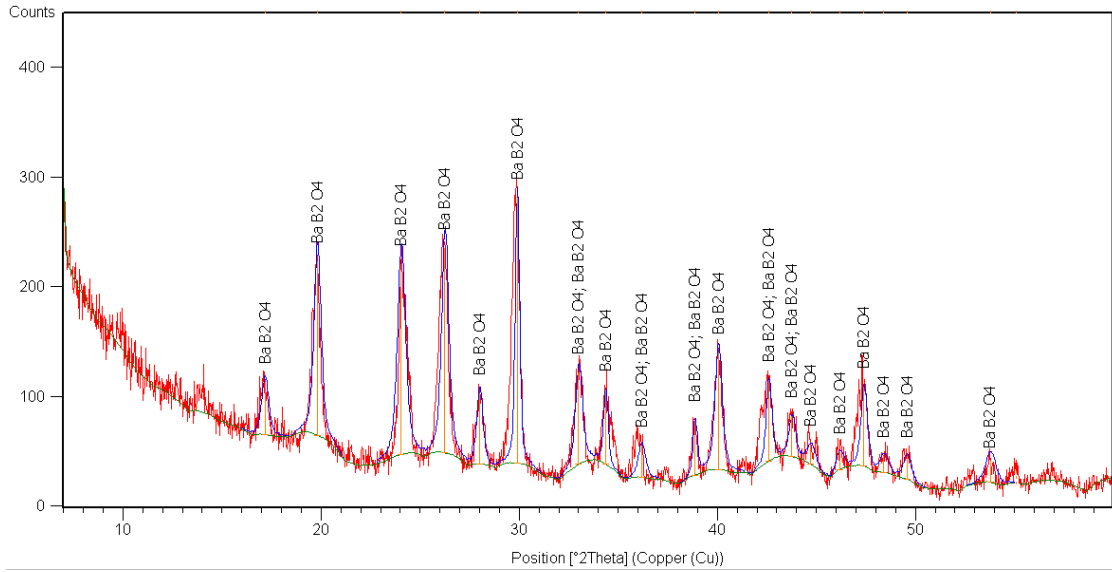
Şekil 7. 52 65 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7. 53 80 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

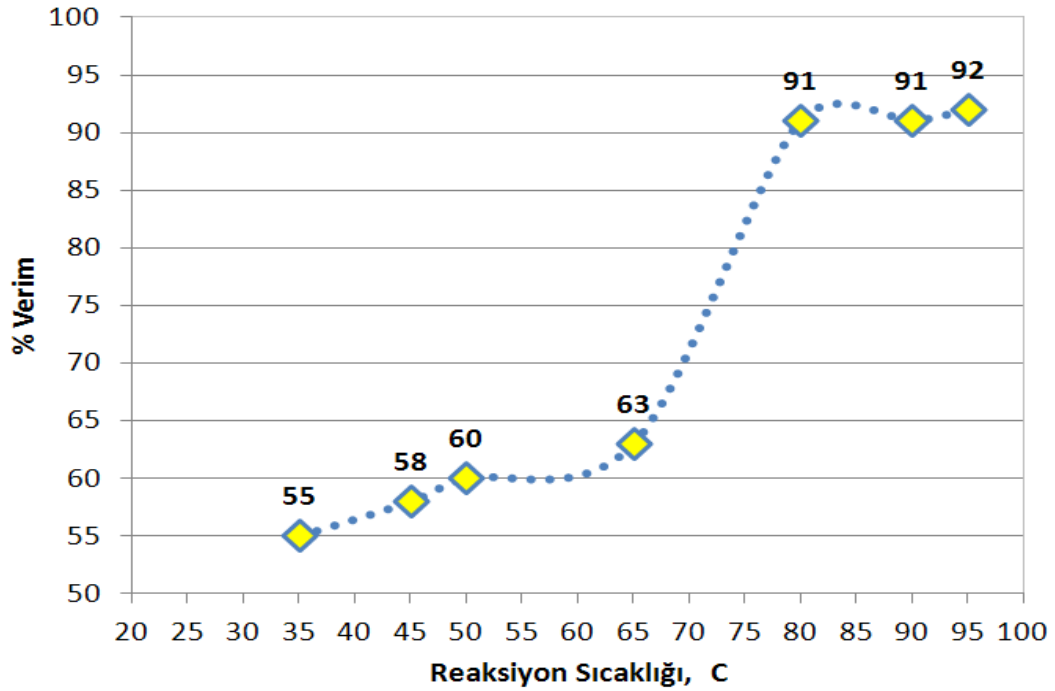


Şekil 7. 54 90 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7. 55 95 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

Üretim veriminin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi şekil 7.56 ‘da grafiksel olarak gösterilmiştir. En yüksek verime ulaşılan optimum sıcaklık değerinin 80 °C olduğu tespit edilmiş ve 80 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda verimde dikkat çekici bir artış tespit edilmemiştir. 80 °C’de elde edilen ürünün XRD analizinde (Şekil 7.53) kristal fazın karakteristik pikleri 26,1297° (% 100) ve 29,8024° (%98) difraksiyon derecelerinde kaydedilmiştir.



Şekil 7. 56 Reaksiyon sıcaklığının üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: BDH)

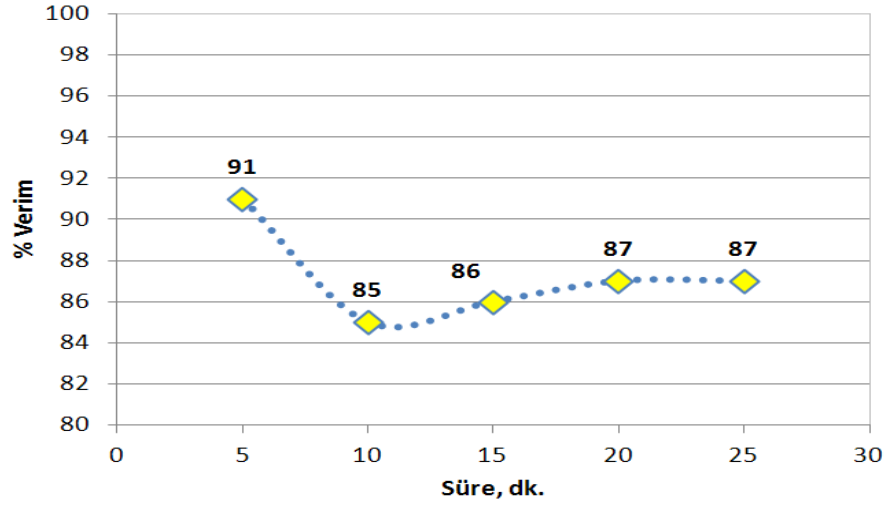
Çözelti sıcaklığındaki artışla birlikte sistemin entropisinde yükselmekte ve çözelti içindeki moleküller daha fazla hareket etmeye başlamaktadır. Reaksiyona girecek olan reaktan taneciklerinin moleküler hareketliliğindeki bu artış, birbirleriyle daha fazla çarpışmalarına olanak sağlayarak daha kolay etkileşmelerine imkan vermektedir. Sıcaklık artışına paralel yaşanan bu gelişmeler, üretim verimi üzerine pozitif etki etmekte ve artan sıcaklıkla birlikte üretim veriminde bir yükselme kaydedilmektedir (Şekil 7.56).

7.1.2.3 Reaksiyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Boraks dekahidrattan hazırlanmış olan 0,2 M'lık çözelti bazik karakterli olduğundan ortama baryum klorür dihidrat ilavesin akabinde çözültide renk değişimi gözlenmekte ve NaOH eklenmesiyle birlikte pH değeri istenen noktaya ulaştığında hızla çökme gerçekleşmektedir. Yapılmış olan diğer deneylerden elde edilen gözlemlere göre çökme kısa sürede gerçekleştiğinden, sürenin üretim verimi üzerindeki etkisinin anlaşılması ve optimum noktasının belirlenebilmesi amacıyla, 5, 10, 15, 20, 25 dk'lık sürelerde deneyler yapılmış, reaksiyon şartları ve elde edilen ürünün kristal yapısına dair özellikler çizelge 7.11'de gösterilmiştir.

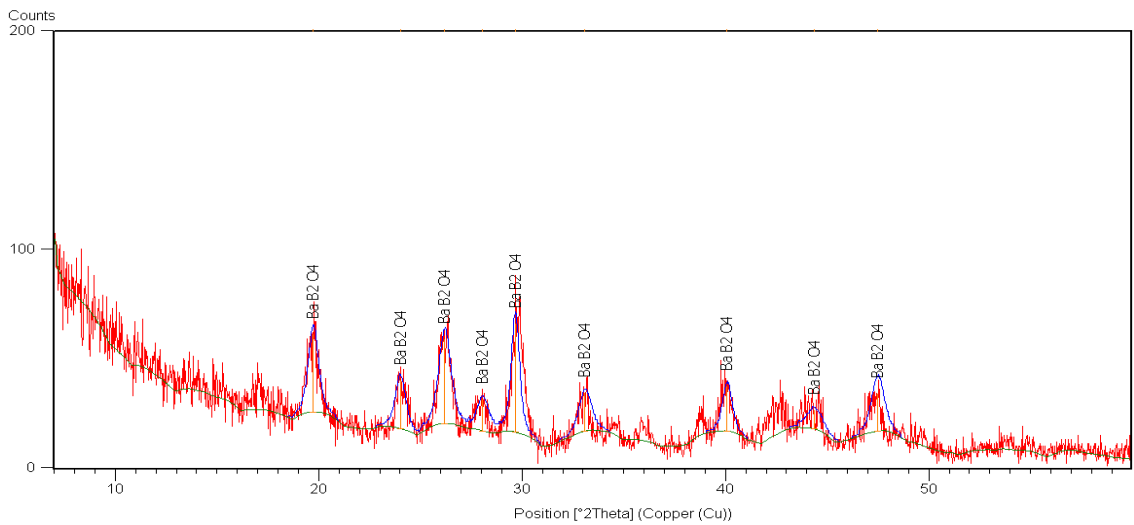
Çizelge 7. 11 Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: BDH)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sic. : 80 °C pH : 13 / Kris. Sür. : 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 10 dk Reak.Sic. : 80 °C pH : 13 / Kris. Sür. : 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 15 dk Reak.Sic. : 80 °C pH : 13 / Kris. Sür. : 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 20 dk Reak.Sic. : 80 °C pH : 13 / Kris. Sür. : 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 25 dk Reak.Sic. : 80 °C pH : 13 / Kris. Sür. : 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 01-085-0914



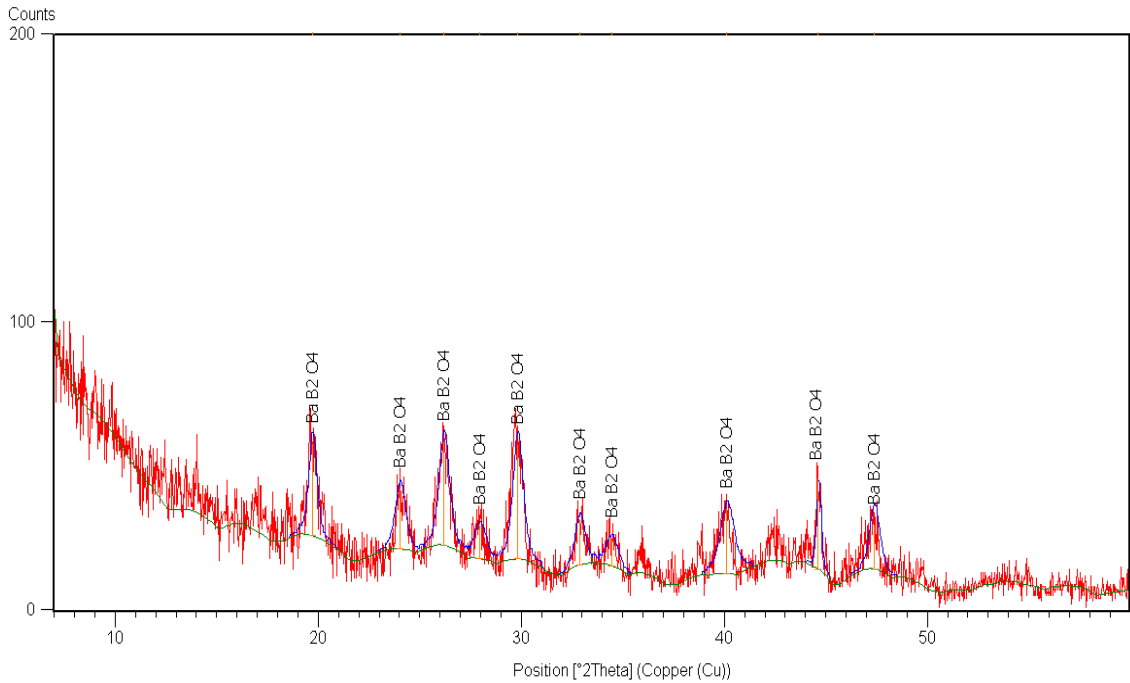
Şekil 7.57 Reaksiyon süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: BDH)

Şekil 7.57’de reaksiyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki görülmektedir. En yüksek verim değerine 5dk sonunda ulaşılmış ve reaksiyon süresi arttırıldığında verimde kısmi bir düşüş gözlenmiştir. Ancak verimdeki düşüş eğiliminin sürekli olmadığı, 10-25 dakika aralığındaki reaksiyon sürelerinde elde edilen verim değerinin hemen hemen aynı seviyede kaldığı anlaşılmıştır. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen numunelere ait XRD analizleri incelendiğinde, reaksiyon süresindeki artışın, kristal yapı üzerinde herhangi önemli bir değişim meydana getirmediği tespit edilmiştir. Bu durum reaktanların ilk beş dakika içinde tamamen reaksiyona girerek baryum metaborat çökeltisi oluşturduğunu göstermektedir. 5, 10, 15, 20 ve 25 dakikalık reaksiyon sürelerinin ardından elde edilen ürünlere ait XRD paternleri sırası ile şekil 7.58, 7.59, 7.60, 7.61 ve 7.62’de gösterilmektedir.

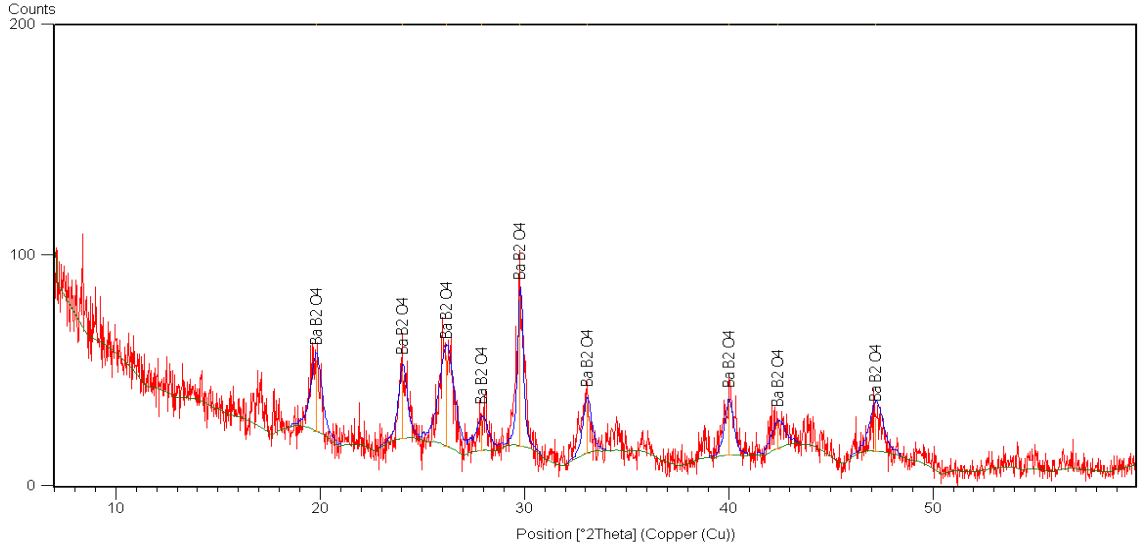


Şekil 7.58 5 dk.’da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

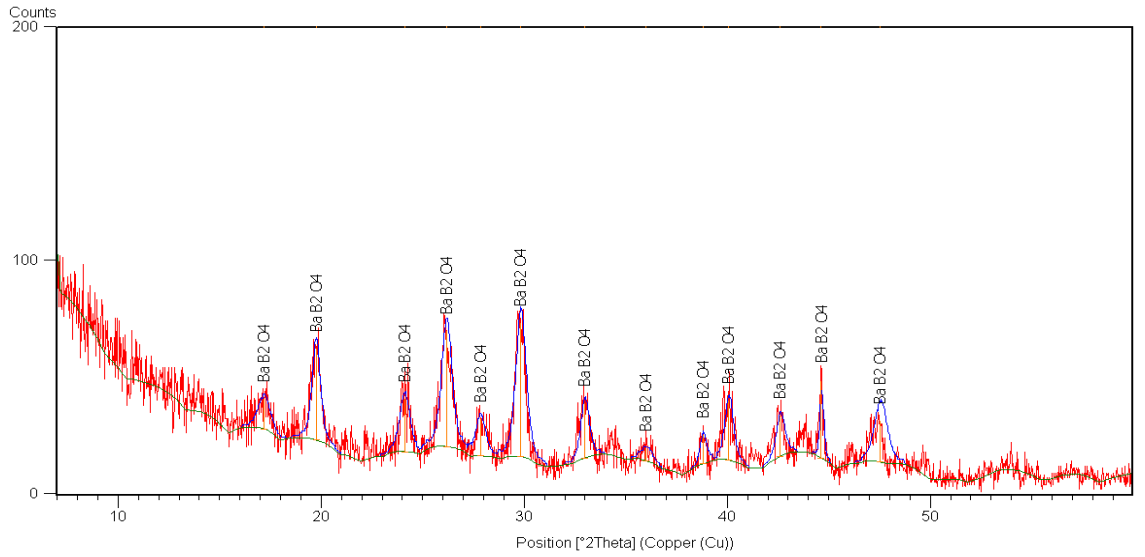
Tetramer borat bileşiklerinden olan boraksın kristal yapısını düzlem üçgen BO_3 gruplarına bağlı ve ortak bir köprü ile oksijen atomunu paylaşan iki tetrahedral BO_4 grubunun meydana getirdiği $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{-2}$ polianyonu oluşturur. Dolayısı ile yapısı gereği boraks çözeltilerinin uygun konsantrasyonlardaki çözeltileri ana bileşen olarak $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ iyonlarını içermektedir ki, bu da çözeltide ağırlıklı olarak pH 8-10 bölgesine denk gelmektedir. Bor içeren çözeltilerde pH değerine bağlı olarak iyonlar arasında çok hızlı değişim gösteren dinamik bir denge mekanizması kurulduğundan, ortama ilave edilen OH^- iyonunun miktarına bağlı olarak $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ polianyonları pH >12 değerlerinde çözeltide ana bileşen olarak bulunan nispeten daha kararlı yapıdaki $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ iyonuna dönüşmektedir. $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{-2}$ polianyonlarının ortamda ana bileşen olarak bulunduğu pH 8-10 aralığından, pH 13 noktasına ulaşılmasındaki süreçte, ortam pH'ı itibariyle dönüşüme uğrayan polianyon gruplarının az oluşu, boraks dekahidratlı çözeltilerden BaB_2O_4 üretilmesindeki verim artışının bir sebebi olarak görülebilir. Netice itibariyle şekil 7.55'de görüldüğü gibi ultrasonik ses dalgalarının reaktör dahilinde homojen bir ortam oluşturması ve BaB_2O_4 'ün çözeltiden çöktürülmesi için gerekli ve yeterli olan optimum reaksiyon süresinin 5dk olduğu tespit edilmiştir.



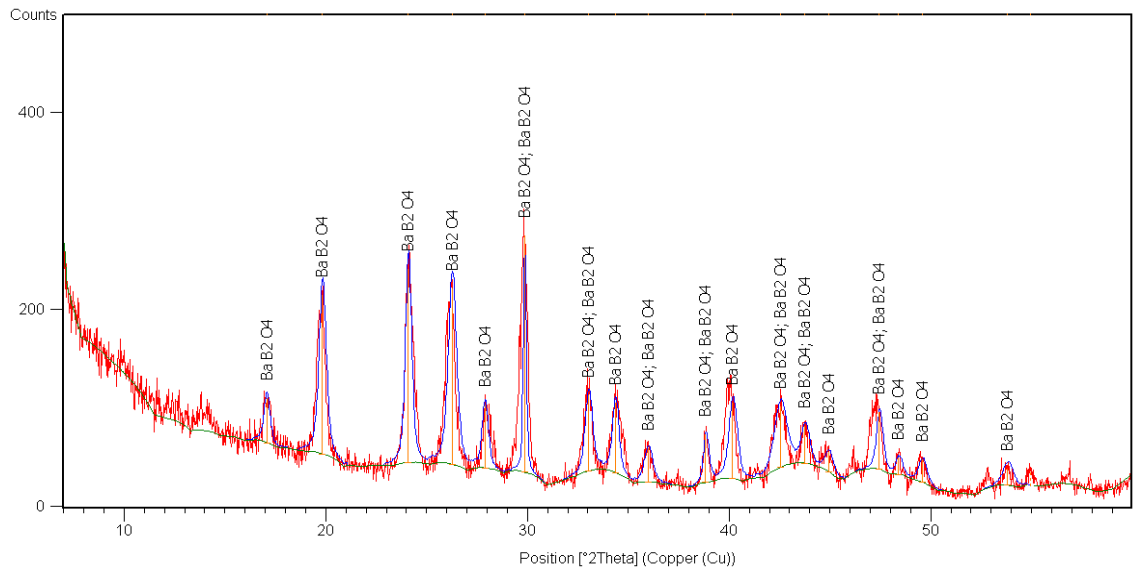
Şekil 7.59 10 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7.60 15 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7.61 20 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7.62 25 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

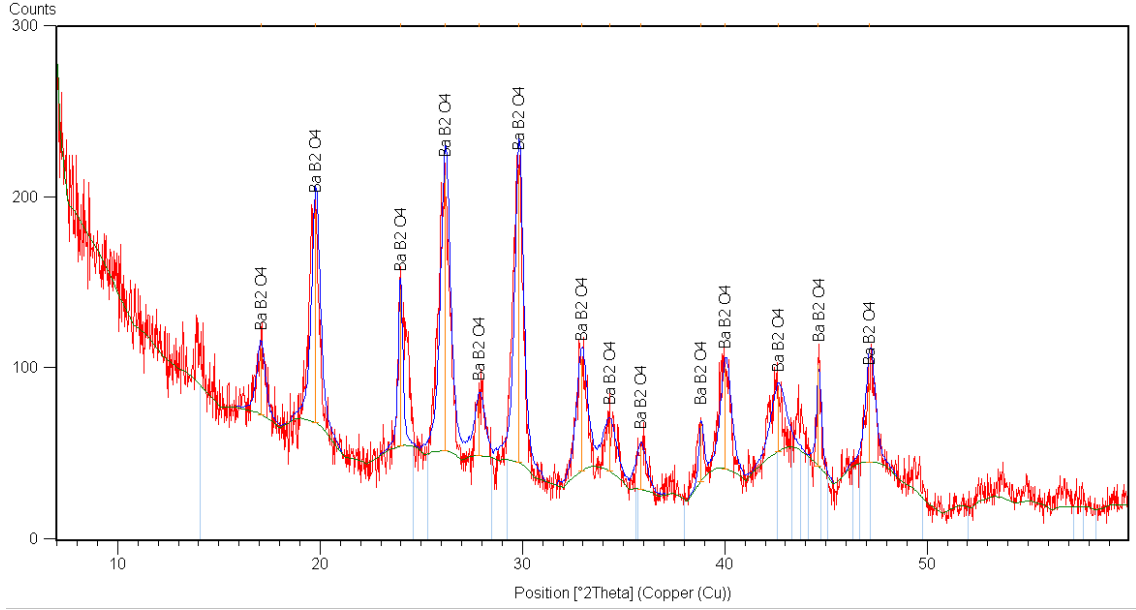
7.1.2.4 Kristalizasyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Sıcaklık, süre ve pH gibi reaksiyon parametrelerinin optimum noktalarının belirlenmesinin ardından, üretim verimi üzerinde önemli bir etkisi olduğu düşünülen kristallenme süresinin (KS) tespitine yönelik deneyler yapılmıştır. Reaksiyon şartları ile elde edilen ürünün kristal yapısına dair özellikler çizelge 7.12’de gösterilmiştir. Reaksiyon bitiminin ardından çözelti 1, 2, 5 ve 16 saatlik sürelerde kristallenmeye bırakılmış ve elde edilen ürünlere ait XRD paternleri sırasıyla şekil 7.63, 7.64, 7.66 ve 7.67’te gösterilmiştir.

Çizelge 7. 12 Farklı KS’de elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK:BDH)

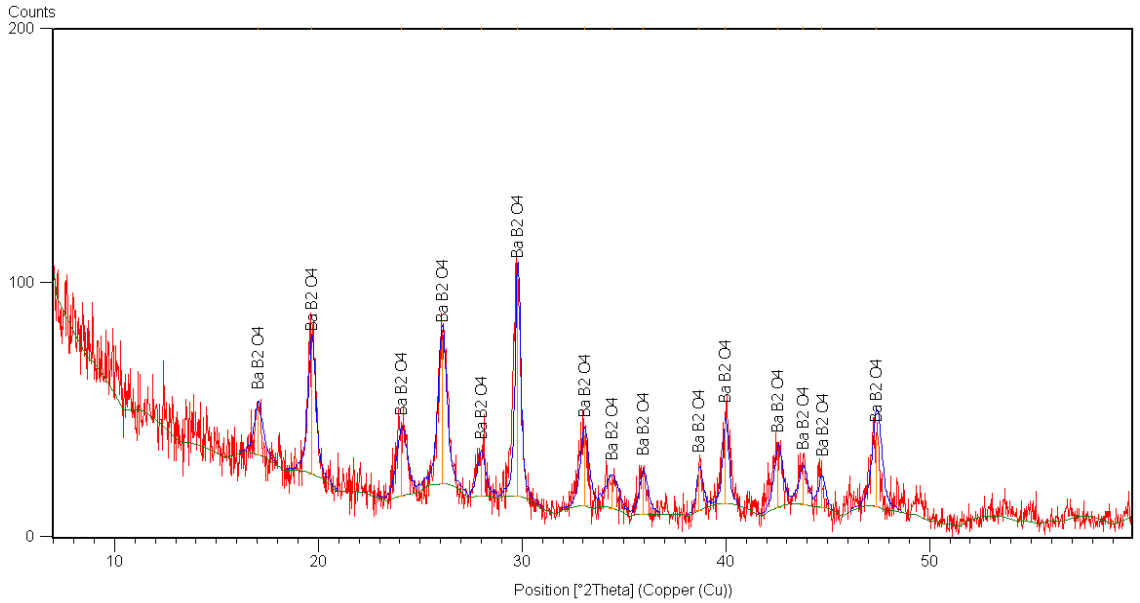
Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Kris. Sür. : 1 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 2 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 5 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 16 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

Kristallendirme deneyleri ardından numunelere ait XRD analizleri incelendiğinde, farklı kristallenme sürelerinde çöken ürünlerin BaB₂O₄ kristal fazı olduğu ve bir saatlik dinlenmede dahi meydana geldiği görülmektedir. Ancak verim hesabı yapıldıktan sonra üretim veriminin diğer deneylere nispetle düşük oluşu (şekil 7.63), kristal yapının olgunlaşması için bir saatlik sürenin yeterli olmadığını göstermektedir.



Şekil 7. 63 1sa.KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

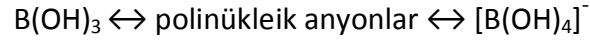
Baryum metaborat çökeltisinin iki saatlik dinlenmesinin ardından elde edilen %90'lık verim (şekil 7.65) ve XRD difraksiyon piklerinin sayısındaki artış (Şekil 7.64), iki saatlik kristallenme süresinin yeterli olduğunu ve elde edilen ürünün hem verim açısından, hem de kristal yapısı açısından yeterli seviyeye ulaştığını göstermektedir. 1-2 sa.'lık kristallenme süresi aralığında elde edilmiş olan verim değerlerindeki keskin fark



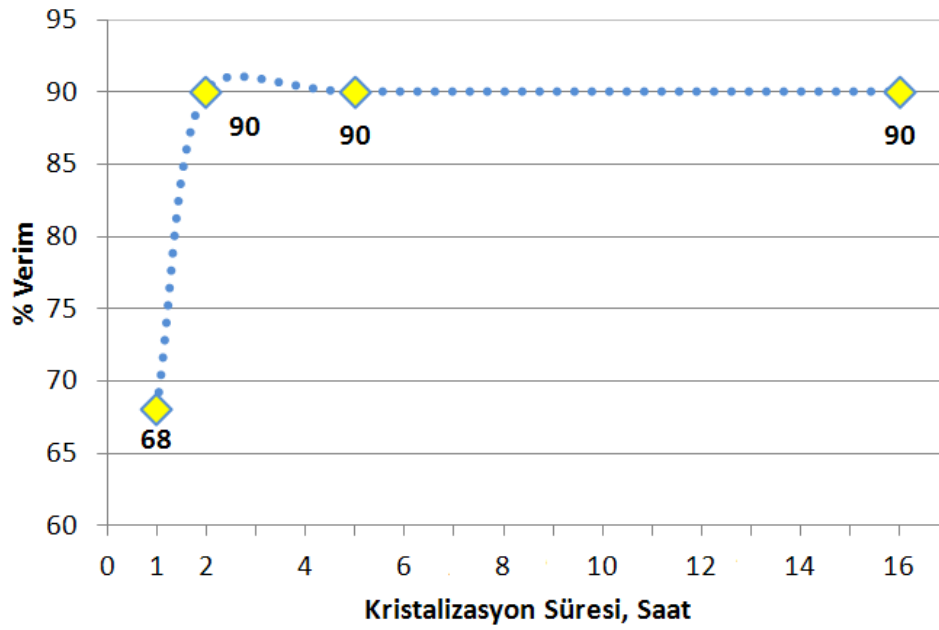
Şekil 7. 64 2 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

aradaki 1 saatlik zaman farkında kristal olgunlaşması için gerekli mekanizmanın işleyişinin devam ettiği anlamına gelmektedir. İki saatin üzerindeki kristallendirme

sürelerinde verim değeri bir değişiklik gözlenmemiştir. Kristallenme süresi boyunca, çözelti ortamında daima hızlı bir dinamik dengede bulunan poliborat anyonlarının

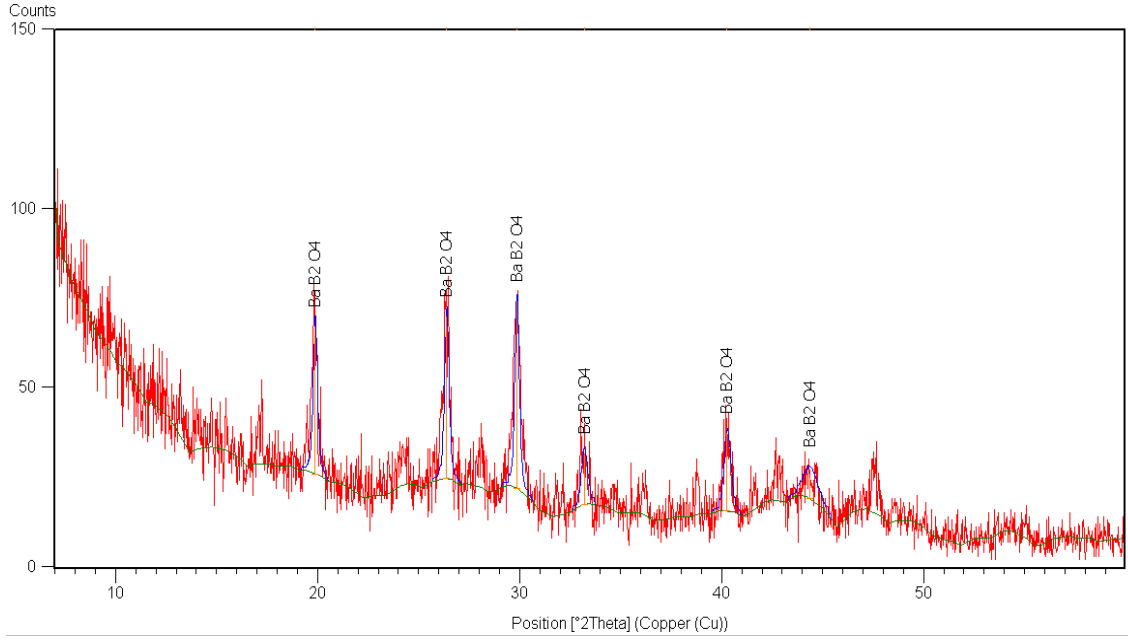


$[\text{B(OH)}_4]^-$ yönüne doğru eğiliminin devamlılığını sağlamak üzere dinlendirilen çözeltinin de pH'sına dikkat edilmiş ve dinlendirme süreleri boyunca pH daima 13 olarak ölçülmüştür.

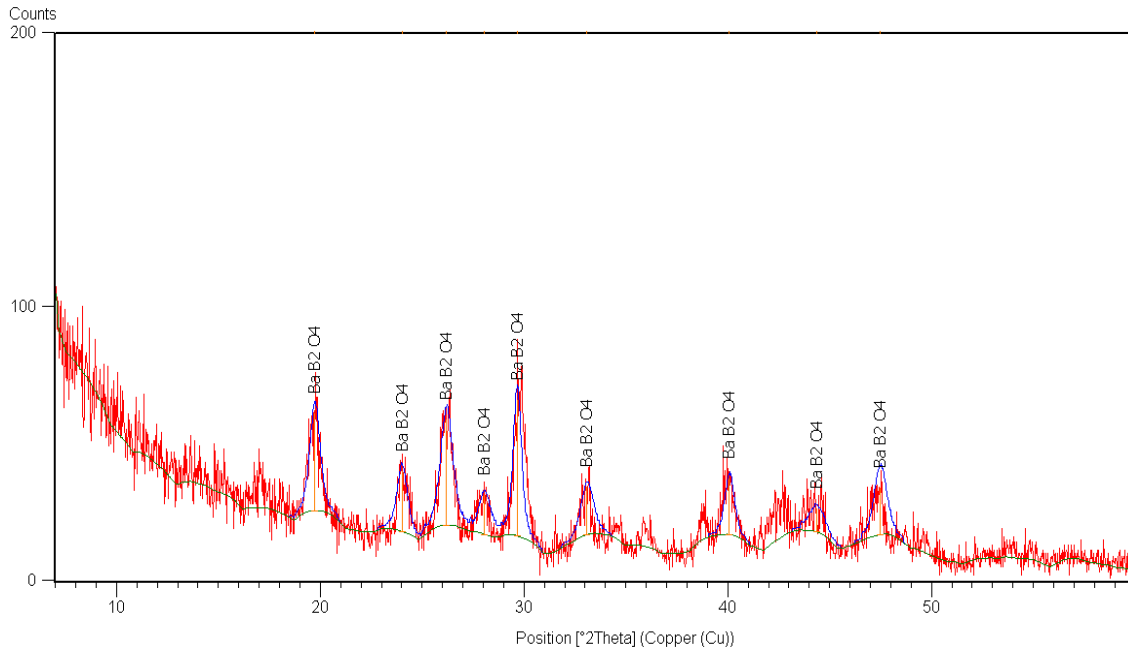


Şekil 7.65 Kristallendirme süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: BDH)

Kristallendirme esnasında dikkat edilen bir diğer önemli nokta ise çözeltinin sıcaklığı olmuştur. Sıcaklık düşüşü ile çözelti içindeki bileşenlerin çözünürlüklerinin azalmasına bağlı olarak çökme eğilimi arttırılmıştır. Bu amaçla çözelti sıcaklığı kristallendirme süresi boyunca oda sıcaklığında (23 ± 2 °C) sabit tutulmuştur. Deney sonrasında gerekli miktarlarda saf su ile yıkanarak saflaştırılan numunelerin XRD analizlerinde baryum metaborat kristal fazından başka bir kristal yapısına rastlanmamış oluşu, reaktanlardan ürünlere dönüşümün istenilen seviyede gerçekleştiği ve ürün içinde kalması muhtemel safsızlıkların yıkama ile uzaklaştırılarak saf ürün elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 7.66 5 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



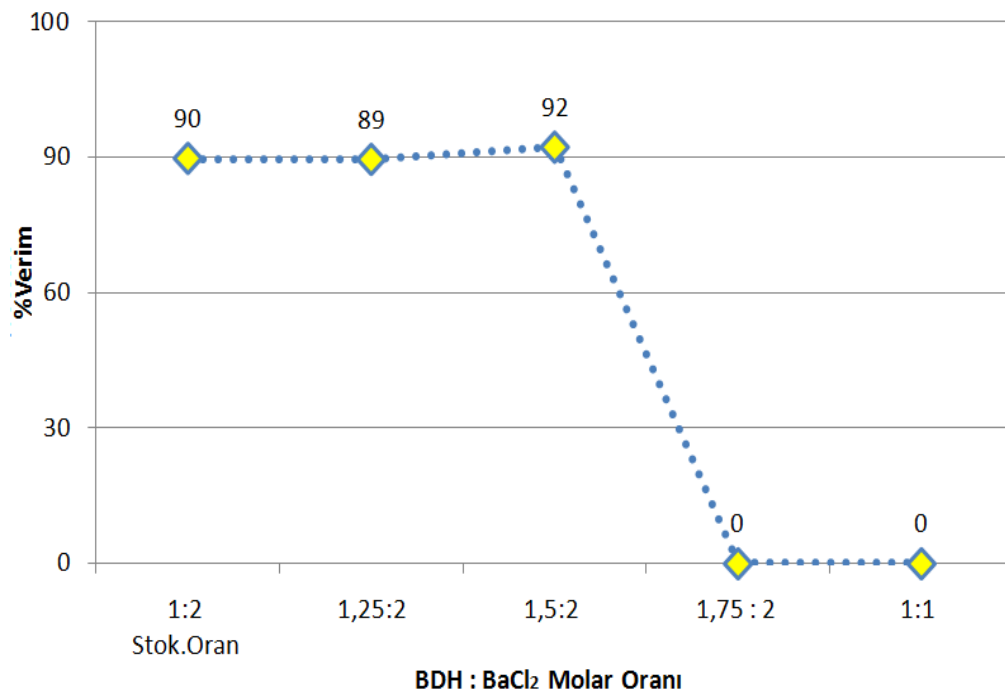
Şekil 7.67 16 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

7.1.2.5 Reaktanların Molar Oranının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Eşitlik 6.2 'de gösterilen reaksiyon dekleminde ifade edilen (1:2)'lik BDH:BKD stokiometrik oranı, reaksiyona girecek boraks deka hidrat miktarı artırılarak sırasıyla; 1,25:2, 1,50:2, 1,75:2 ve 1:1 molar oranları olacak şekilde ayarlanmış ve belirlenen optimum reaksiyon şartlarında deneyler yapılmıştır. Çizelge 7.13'te farklı molar oranlarda elde edilen ürünlere ait faz tanımlaması ve reaksiyon koşulları gösterilmiştir.

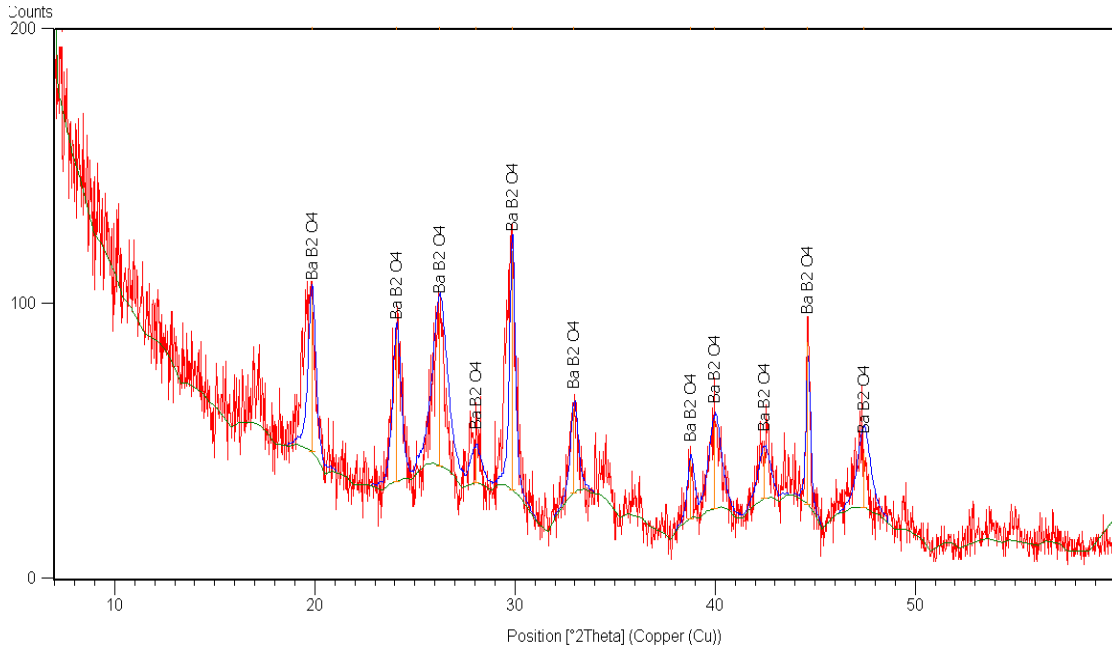
Çizelge 7. 13 Farklı molar oranlarda elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: BDH)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Molar Oran 1:2 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Molar Oran 1,25:2 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Molar Oran 1,50:2 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Molar Oran 1,75:2 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	AMORF		
Molar Oran 1:1 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	AMORF		



Şekil 7.68 BDH: BKD molar oranının üretim verimine etkisi

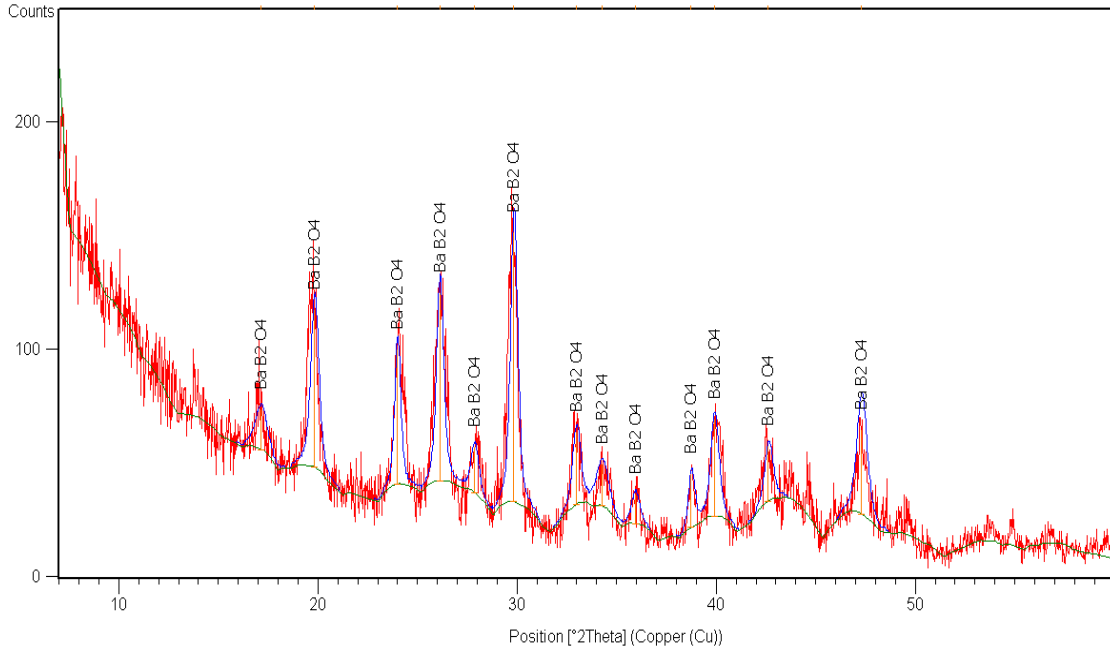
Şekil 7.68’de gösterilmiş olan BDH:BKD molar oranını – BaB_2O_4 üretim verimi arasındaki ilişki incelendiğinde, çözeltiye ilave edilen boraks dekahidrat miktarının BDH: BKD molar oranının 1:75:2 olduğu noktaya kadar arttırılması, üretim verimini ciddi anlamda değiştirmedeği görülmektedir. Çözelti ortamında, boraks dekahidrat miktarındaki yükselmeye bağlı olarak mevcut polianyon derişimlerinin artmasına sebep olmakta ve çok azda olsa verimde bir yükselme kaydedilmesine imkan vermektedir.



Şekil 7.69 1,25:2 BDH: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni

Şekil 7.69’da 1,25:2 BDH: BKD molar oranlı reaksiyondan elde edilen numunenin XRD paterni görülmektedir. BDH derişimindeki artış, çözelti ortamından çöken ürünün kristal yapısında herhangi bir beğişime sebep olmamış ve çöken ürünün ana kristal fazın 00-035-0181 PDF numaralı BaB_2O_4 olduğu anlaşılmıştır.

BDH: $BaCl_2$ molar oranı 1,50:2 çıkartıldığında, ultrasonik prop düzeneğinde boraks dekahidrat kullanılarak yapılmış olan tüm deneyler arasında %92’lik değer ile en yüksek verime ulaşılmıştır. İlgili deneye ait şekil 7.70’de gösterilmiş olan XRD paterni incelendiğinde elde edilen ana kristal fazın 00-035-0181 PDF numaralı BaB_2O_4 olduğu görülmüş ve karakteristik pikleri $29,8368^\circ$ (%100), $26,1216^\circ$ (%70) ve $19,8360^\circ$ (%66) difraksiyon derecelerinde tespit edilmiştir.

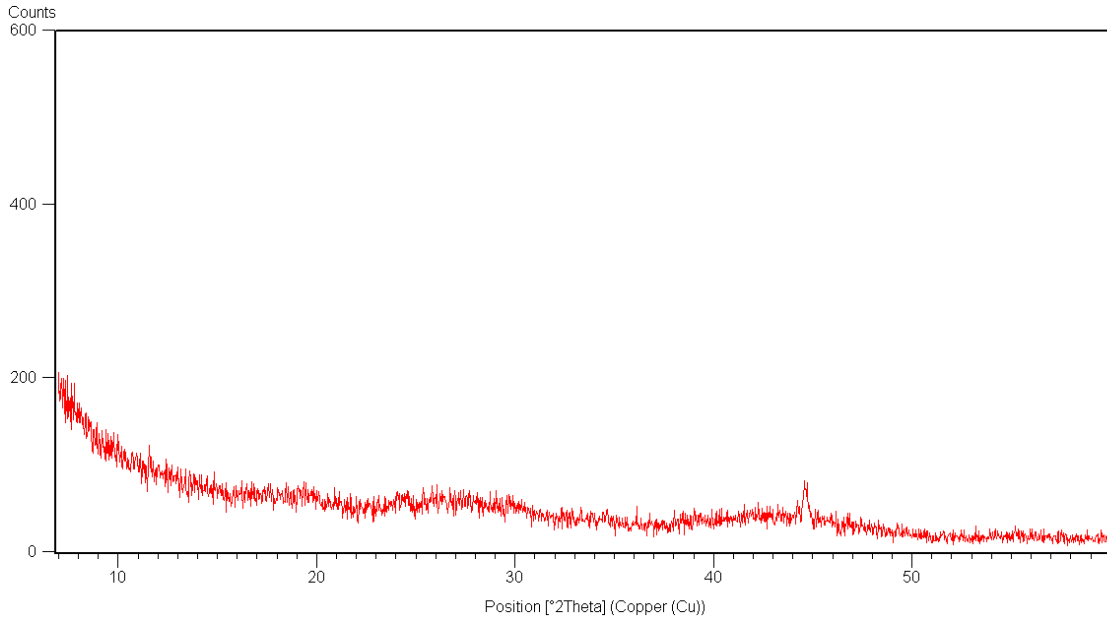


Şekil 7.70 1,5:2 BDH:BaCl₂ molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni

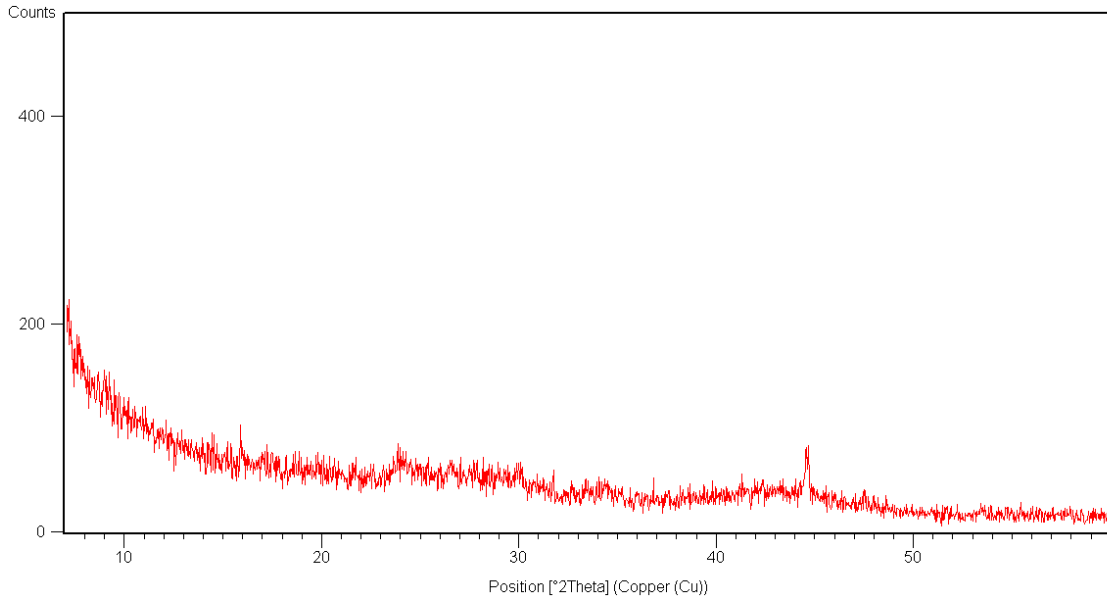
Boraks derişimindeki artış belirli bir noktaya kadar üretim veriminde az da olsa bir yükselme görölmesine sebep olurken, kritik molar oranın aşılmasıyla birlikte XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında, herhangi ikilcil bir kristal yapı oluşumu gözlenmeden direk olarak amorf yapılı ürünün çökmesine neden olmaktadır.

Gözlenen bu durumla ilgili olarak şekil 7.71 ve 7.72’de sırasıyla 1,75:2 ve 1:1 BDH: BKD molar oranlı reaksiyonlardan elde edilen numunelere ait XRD paternleri görölmektedir. Na₂O / B₂O₃ molar oranı, pH ayarlamak üzere ortama ilave edilen NaOH ile Na₂O lehine değişmekte ve çözeltideki boraks derişiminin yükselmesi ile birlikte çöken ürünün kristal yapısı üzerinde negatif etki göstererek amorflaşmaya sebep olmaktadır.

BaCl₂ miktarının sabit tutulduğu göz önünde bulundurulursa, ortamdaki iyonik yapıdaki dengenin sadece bor ve sodyum iyonları yönünden değiştitiği kabul edilebilir. Böylelikle boraks derişimindeki yükselme ve NaOH ilavesi ile Na⁺ iyon miktarındaki artışın, çözelti ortamında çöken ürünün kristal yapısını etkileyerek amorf özellik kazanmasına etki ettiği düşünölebilir.



Şekil 7. 71 1,75:2 BDH: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni



Şekil 7. 72 1:1 BDH: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni

7.1.2.6 BDH ile BaB_2O_4 Üretiminin Ultrasonik Sürekli Sisteme Adaptasyonu

Boraks dekahidratın bor kaynağı olarak seçildiği reaksiyon ile baryum metaborat üretiminde kullanılmak üzere, laboratuvar ölçeğinde ultrasonik sürekli üretim sistemi tasarlanmıştır (Şekil 6.5). Diğer deney setlerinden belirlenmiş olan üretim parametreleri dikkate alındığında kesikli üretimde boraks dekahidrat miktarının stokiometrik orandan 1,5 kat fazla alınması halinde (molar oran: BDH: BKD / 1,5:2) en

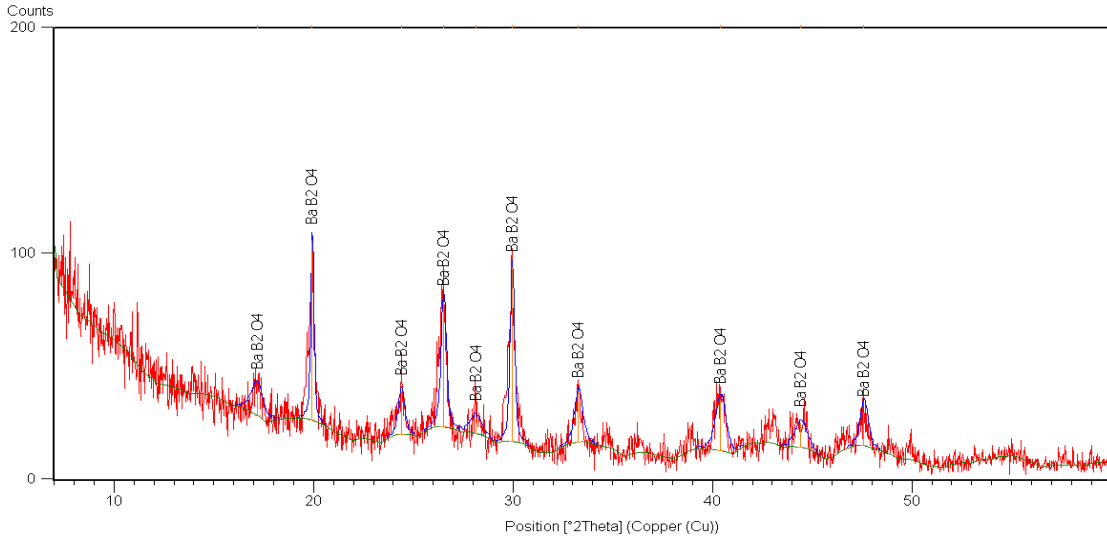
yüksek verime ulaşıldığı belirlenmiştir (şekil 7.68). Stokiometrik orandan daha fazla kullanılan BDH miktarına bağlı olarak, çökeltinin süzülmesi ile elde edilen süzüntü içinde, reaksiyona girmeden kalmış olabilecek boraks ve sodyum hidroksit fazlalıklarının değerlendirilmesi amacıyla, reaksiyon ortamına reaktör hacminin %20'si ve %40'ı oranlarında süzüntüden geri besleme yapılmıştır. Üretim parametreleri ile birlikte elde edilen ürünlere ait kristal faz tanımlamaları çizelge 7.14'te gösterilmiştir.

Çizelge 7. 14 Sürekli sistemde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları ve reaksiyon şartları (BK: BDH)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Sürekli Sistem Geri Beslemesiz Molar Oran 1,5:2 Reak. Sür. : 5 dk / Reak.Sıc. : 80°C Kris. Sür. : 2 sa / pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Sürekli Sistem % 20 Geri Besleme Molar Oran 1,5:2 Reak. Sür. : 5 dk / Reak.Sıc. : 80°C Kris. Sür. : 2 sa / pH : 13	AMORF		
Sürekli Sistem % 40 Geri Besleme Molar Oran 1,5:2 Reak. Sür. : 5 dk / Reak.Sıc. : 80°C Kris. Sür. : 2 sa / pH : 13	AMORF		

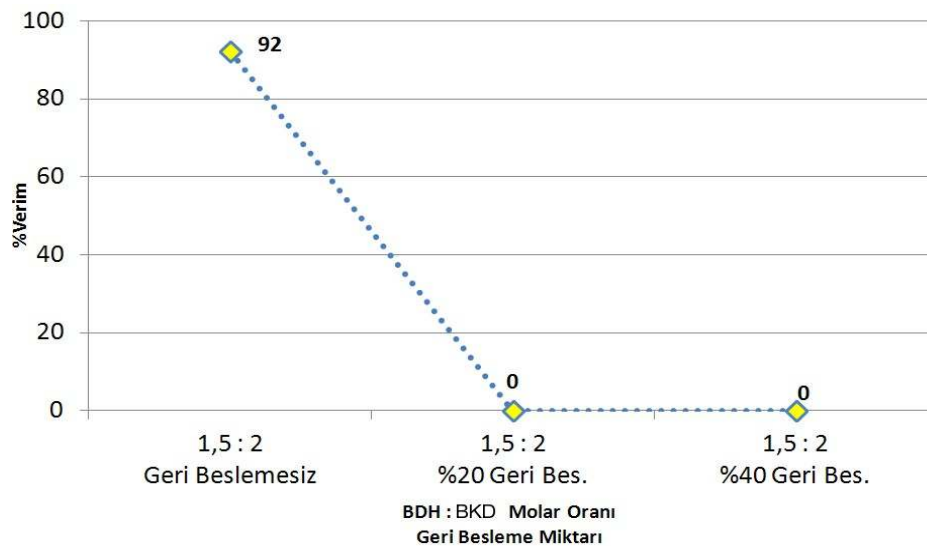
Sürekli sistemde, reaktöre geri besleme bağlanmadan yapılmış olan deneyden elde edilen numunenin XRD paterni şekil 7.73'de görülmektedir. XRD analizinden görülen, çökelti içinde mevcut tek kristal fazın 00-035-0181 PDF numaralı BaB₂O₄ olduğudur. İlgili numuneye ait karakteristik pikler 29,9462 ° (%100), 26,5102° (%89) ve 19,9297° (%70) difraksiyon derecelerinde kaydedilmiştir. Sürekli sistem ile yapılan baryum metaborat üretiminden elde edilen %92'lik verim, belirlenen reaksiyon şartlarında sistemin uygulanabilir olduğunu göstermektedir (Şekil 7.74). Reaktöre bağlanan geri besleme ile, denklemi eşitlik 6.2'de gösterilmiş olan reaksiyon sonucu oluşan NaCl, geri

döngü çözeltisi ile birlikte reaksiyon ortamına gelmekte ve zamanla birikme eğilimi göstermektedir.

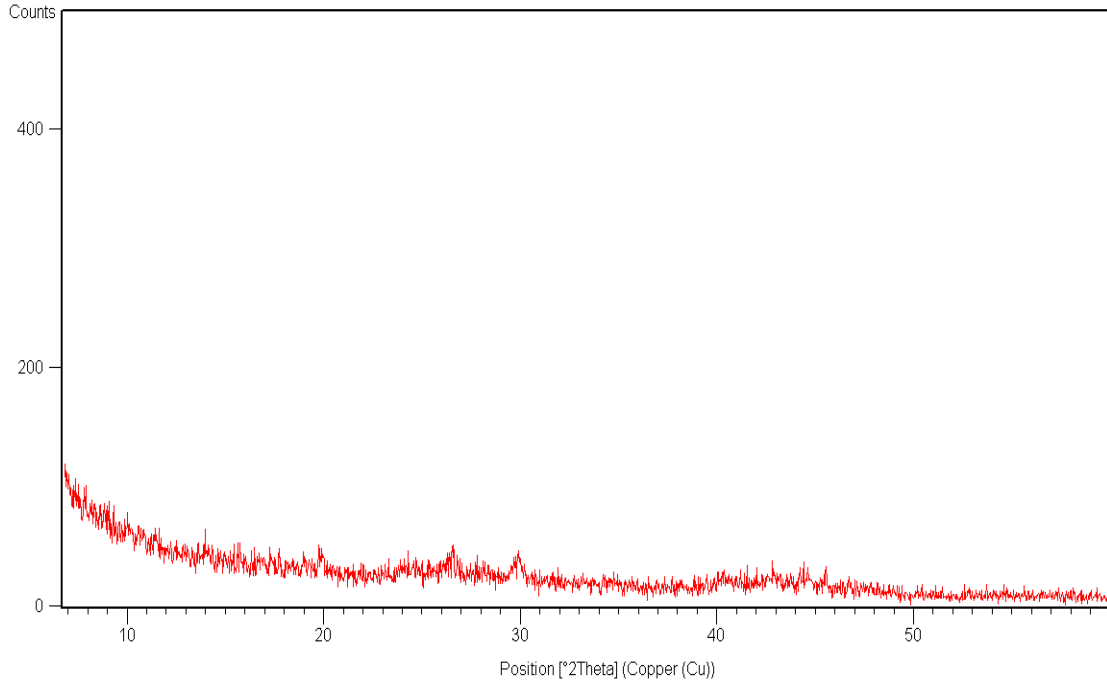


Şekil 7.73 1,5:2 molar oranı ile geri beslemesiz sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

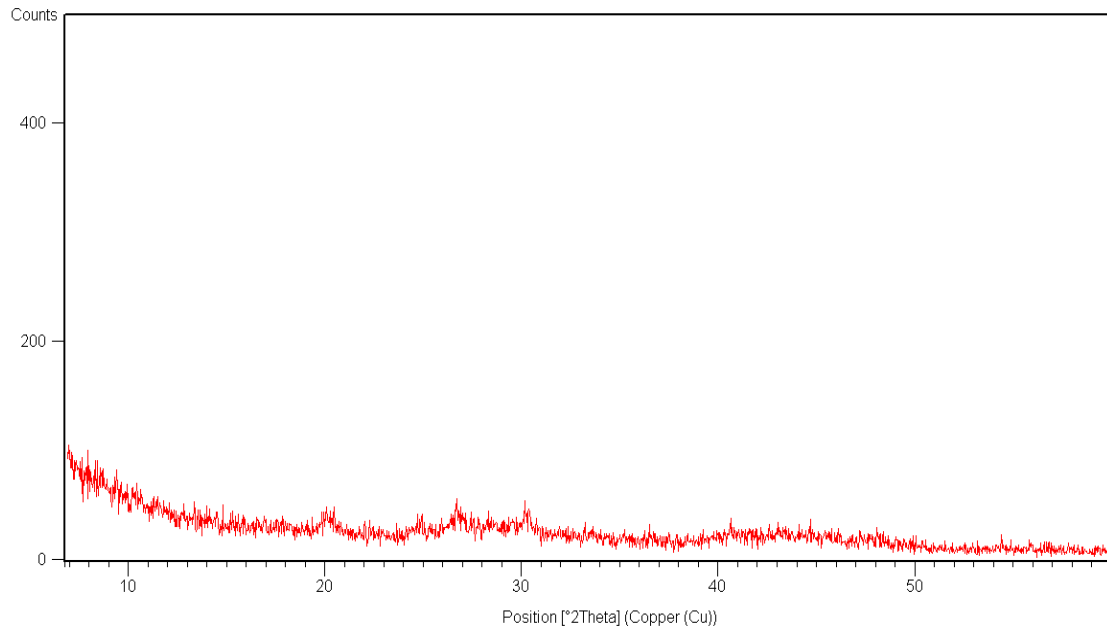
Şekil 7.75 ve 7.76’de reaktöre sırasıyla %20’lik ve %40’lık geri besleme verilerek elde edilen ürünlere ait XRD sonuçları görülmektedir. Heriki numunenin de amorf yapıda oluşu, %20’lik geri besleme miktarında dahi, geri döngü ile reaktöre verilen çözelti ile birlikte ortama dahil olup biriken Na^+ iyonlarından kaynaklı bir durum olduğunu düşündürmektedir. Sürekli sistem ile yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, boraks dekahidratın bor kaynağı olarak kullanıldığı reaksiyonlarda, reaktöre geri besleme verilmeden, 1,5:2 BDH: BKD molar oranı ile çalışılmasının uygun olduğunu göstermiştir.



Şekil 7.74 Sürekli sistemde elde edilmiş üretim verimleri (BK: BDH)



Şekil 7. 75 1,50:2 BDH:BKD molar oranı ile %20 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7. 76 1,50:2 BDH: BKD molar oranı ile %40 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: BDH)

7.1.2.7 BDH'dan Üretilen BaB_2O_4 'ün Karakterizasyonu ve β -Formuna Dönüşümü

Eşitlik 6.2'de gösterilmekte olan reaksiyon denklemi kullanılarak, çözelti pH'ı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, kristallendirme süresi, reaktanların molar oranlarındaki değişimlerin üretim verimi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Yapılmış olan deneylerde kaydedilen en yüksek üretim verimi %92 olmasına rağmen, ekonomik açıdan getirisi daha yüksek

olması sebebiyle %90'lık verime ulaşılmış olan reaksiyon parametreleri esas alınmış ve D146 kodlu deneye ait ilgili reaksiyon parametreleri çizelge 7.15'de gösterilmiştir.

Çizelge 7. 15 D146 kodlu üretimin optimum reaksiyon parametreleri

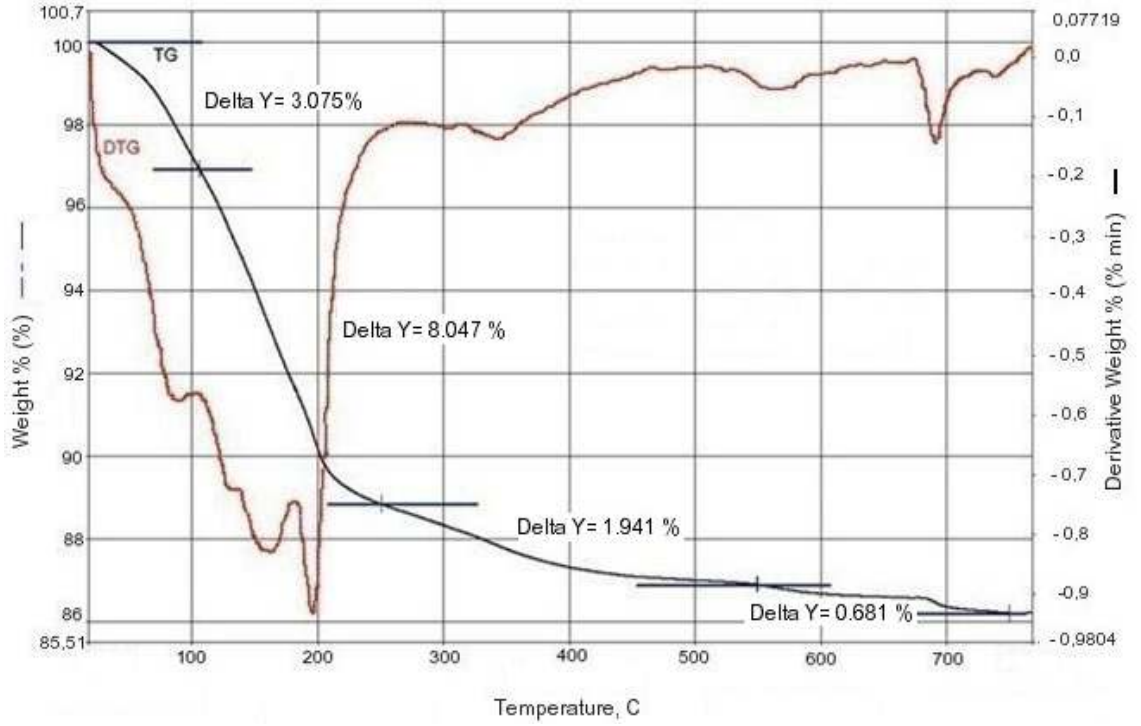
Reaksiyon Sıcaklığı	80° C
Reaksiyon Süresi	5 dakika
BDH:BaCl ₂ molar oranı	1:2
Ortam pH'sı	13
Kristalizasyon Süresi	2 sa
Üretim Verimi	% 90

Numunelerin termogravimetrik analizleri yapılmış ve kaydedilen datalardan yapıda iki mol su bulunduğu hesaplanmıştır. Örnek olarak, Şekil 7.77'de D146 kodlu üretimden elde edilen numunenin TG ve DTG eğrileri görülmektedir.

18 – 768° C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızıyla platin krozedde gerçekleştirilen analiz sonunda elde edilen TG ve DTG eğrilerinden, iki mol suyun yapıdan kademeli olarak uzaklaştığı belirlenmiştir. 120 °C sıcaklığa kadar % 3,075'lik bir kütle kaybı tespit edilmiştir.

120 – 250 °C aralığında % 8,047'lik kütle kaybının ardından 250-550 °C aralığında %1,941 ve 550-750 °C sıcaklık aralığında da % 0,681'lik bir kütle kaybı olduğu görülmüştür (Şekil 7.77) .

Belirlenen sıcaklıklarda numuneler iki saat boyunca platin krozelerde kalsine edilmişlerdir. Ardından yapılan XRD analizleriyle faz tanımlamaları yapılmıştır (çizelge 7.16).



Şekil 7. 77 D146 kodlu üretime ait TG/DTG analiz sonucu

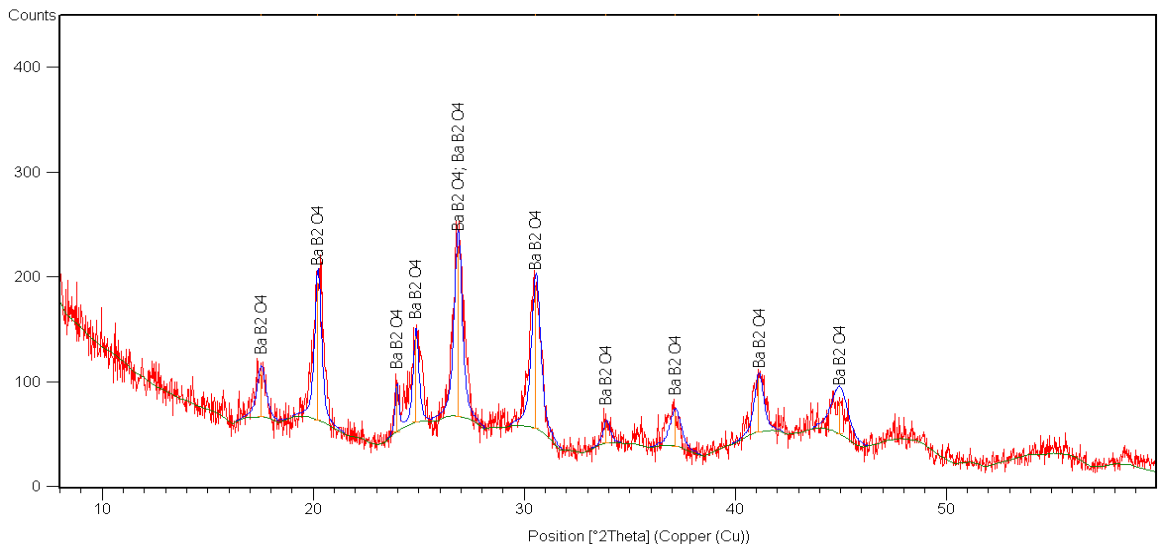
Çizelge 7. 16 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D146'nın kristal fazları

Kalsinasyon Sıcaklığı	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
250 °C	Barium Borate	BaB_2O_4 (BaO)(B ₂ O ₃)	00-035-0181 01-071-2184
650 °C	Barium Borate	BaB_2O_4	01-085-0914 00-035-0181
750 °C	Barium Borate	BaB_2O_4	01-085-0914

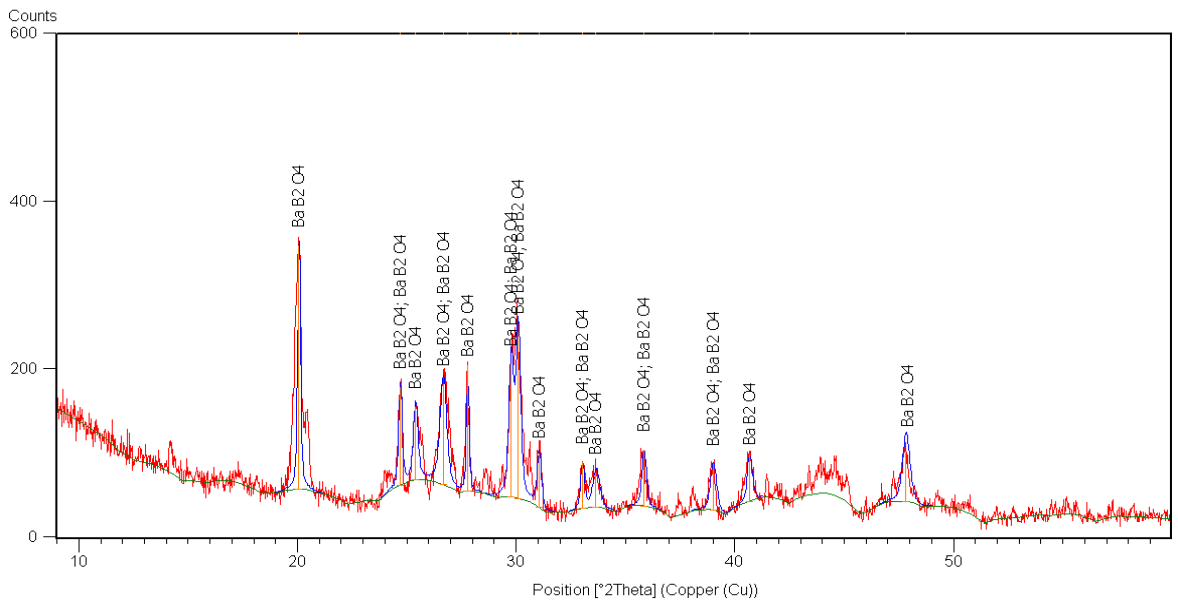
Şekil 7.78'de 250 °C' de kalsine edilmiş numunenin XRD paterni görülmektedir. Sıcaklık etkisiyle pik şiddetlerinde artma olmakla birlikte, 00-035-0181 PDF numaralı BaB_2O_4 kristal fazı yanında, 01-071-2184 PDF numaralı, Rombohedral kristal sistemine sahip, R3c uzay grubunda şekillenen ve uzay grup numarası 167 olan β - BaB_2O_4 'e ait kristal fazı da tespit edilmiştir. Numuneye ait 26,8510 ° ve 24,8493° difraksiyon açılarında kaydedilen pikler β - BaB_2O_4 kristal yapısını karakterize etmektedir.

Kalsinasyon sıcaklığı 650 °C'ye yükseltildiğinde, rombohedral kristal sisteminde şekillenen 01-085-0914 PDF numaralı baryum metaborata ait pikler de tespit edilmiştir. Ancak 650 °C'deki kalsinasyon işlemi sonunda numune içerisinde halen 00-035-0181 PDF numaralı baryum metaborat bulunduğu ve tek fazlı kristal yapısına geçilmediği görülmektedir (Şekil 7.79).

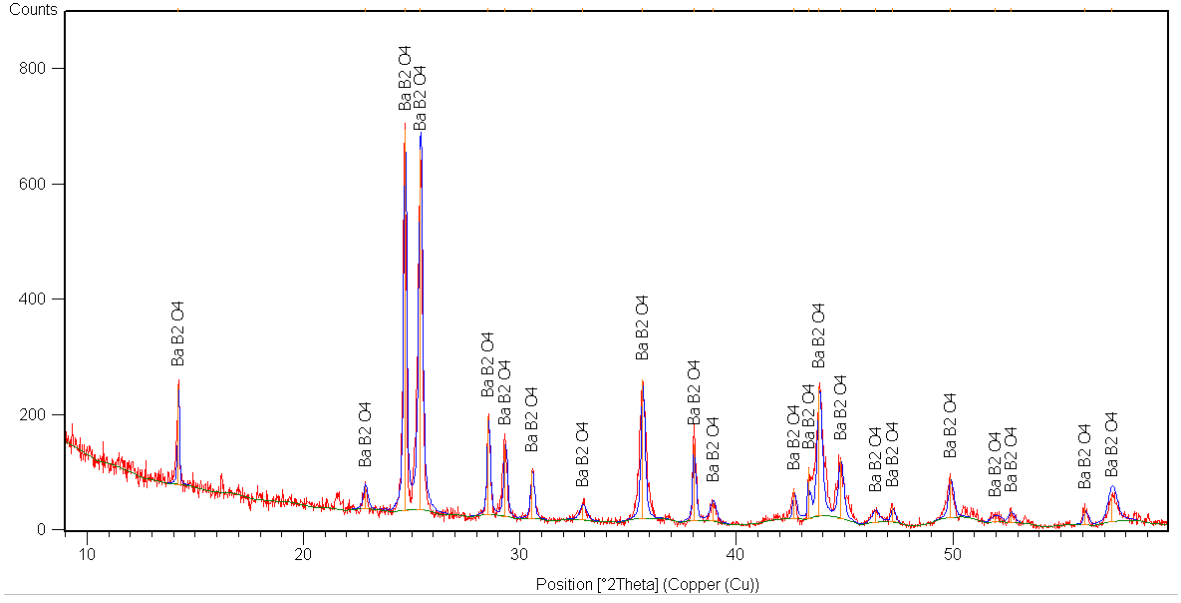
Ürünün kristal yapısının tamamen β -BaB₂O₄ formuna dönüşümü ancak 750 °C'de yapılan kalsinasyon işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.80'de görüldüğü gibi kalsinasyon sıcaklığının 750 °C'ye ulaşması ile birlikte, tespit edilen difraksiyon piklerinin sayısında ve şiddetinde belirgin bir artış kaydedilmiştir.



Şekil 7. 78 D146 ürününün 250 °C'de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni

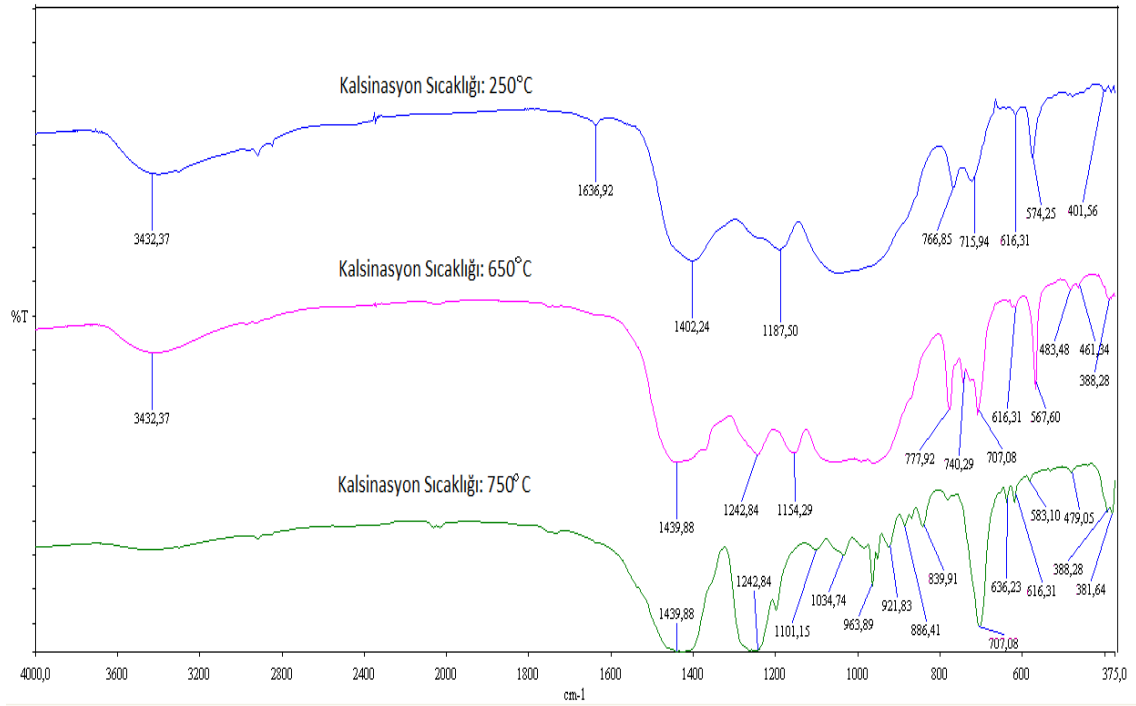


Şekil 7.79 D146 ürününün 650 °C'de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni



Şekil 7.80 D146 ürününün 750 °C’de kalsinasyonunun ardından alınan XRD paterni

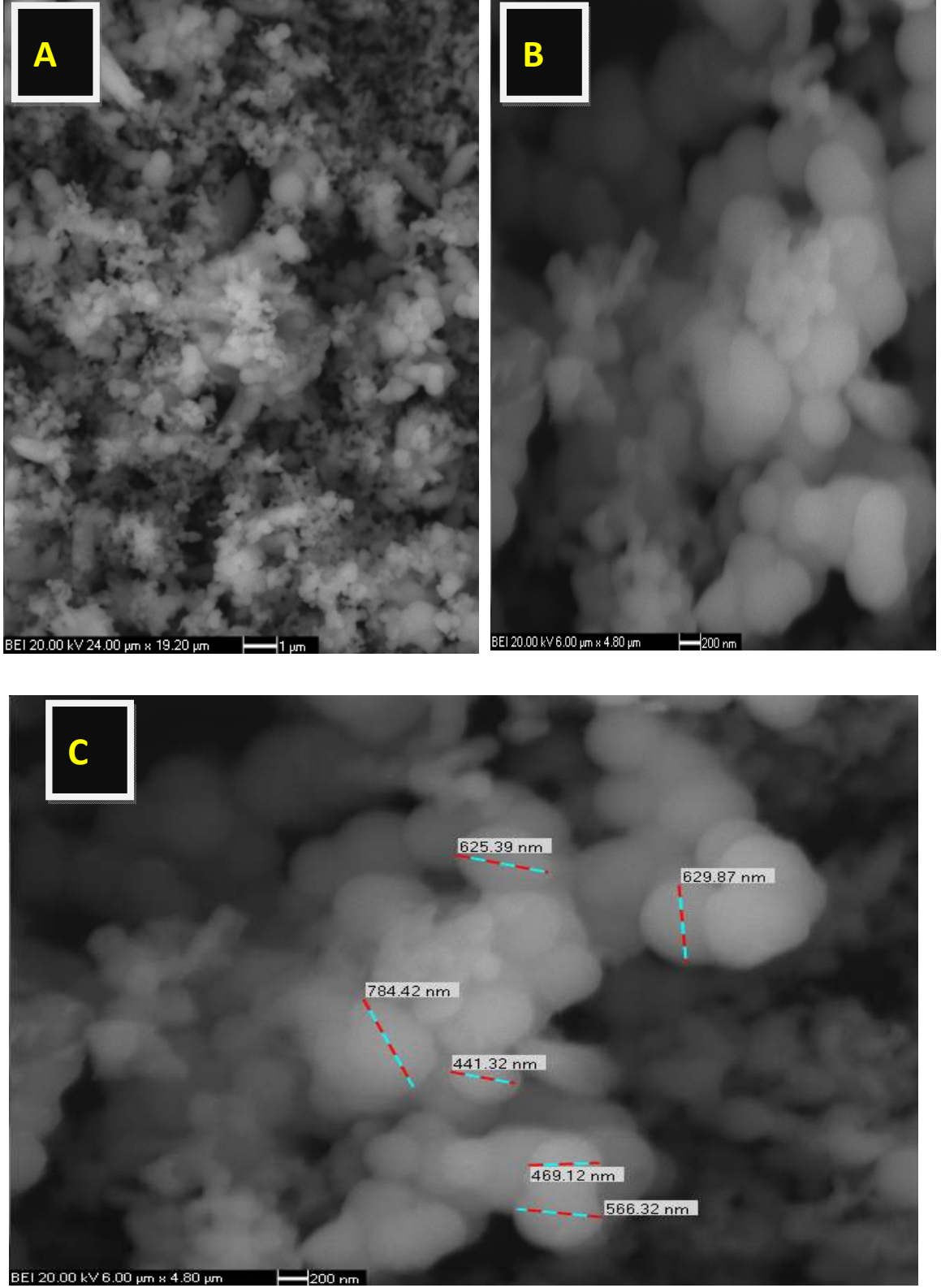
750°C’de kalsine edilen numunede kaydedilen difraksiyon piklerinin tamamı R3c uzay grubunda, rombohedral kristal sistemi ile şekillenen 01-085-0914 PDF numaralı β -BaB₂O₄ kristal fazına aittir ve ikincil fazlara ait herhangi bir pik tespit edilmemiştir. Numunenin kaydedilen karakteristik pikleri sırasıyla, 25,3985 ° (%100), 24,6815° (%75) ve 43,8243° (%40) difraksiyon açılarında tespit edilmiştir. Kalsine edilen ürünün kimyasal yapısı ile ilgili karakterizasyonlar FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.81’de görülen FTIR analiz sonucuna göre her üç numune de birbirleriyle yapısal benzerlikler içermektedir. 250 °C ve 650 °C’de kalsine edilmiş numunelerde gözükten 3600 - 3300 cm⁻¹ band bölgesindeki pikler O-H gerilim pikleridir. 2900 – 2200 cm⁻¹ arasındaki pikler hidrojen bağlarından dolayı oluşan O-H gerilimlerine ait piklerdir ve sadece 250°C’de kalsine edilen numunede çok zayıf olarak görülmektedir. 250°C’de kalsine edilmiş numunede görülen bir diğer pik ise 1700-1600 cm⁻¹ aralığında kaydedilen zayıf bir piktir ve H-O-H bükülmelerine aittir. 250 °C’de kalsine edilen numunede bahsedilen iki band bölgesinde piklerin olması ve 650 ile 750 °C’lerde kalsine edilen numunelerde bu piklerin ortadan kalkması, termogravimetrik analizlerle uyuşmakta ve yapıdaki suyun çok büyük bir kısmının 650 °C uzaklaştığını göstermektedir. 1450 – 1300 cm⁻¹ band aralığı içindeki pikler asimetrik B₃-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve kalsinasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olmadan her üç numunede de belirgin pikler kaydedilmiştir.



Şekil 7. 81 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D146 numunesinin FTIR sonucu

1150 – 1000 cm^{-1} aralığında tespit edilmiş pikler asimetrik $\text{B}_4\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir. 890 - 740 cm^{-1} arasındaki bölge $\text{B}_4\text{-O}$ simetrik gerilimlerinden oluşan pikleri içerir ve bu band aralığındaki pikler sadece 650 °C’de kalsine edilen numunede ortaya çıkmıştır. 960 – 890 cm^{-1} band aralığında kaydedilmiş olan pikler simetrik $\text{B}_3\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir ve sadece 750 °C’de kalsine edilmiş numunede tespit edilmişlerdir. 890 -740 cm^{-1} bölgesinde görülmekte olan pikler ise simetrik titreşimli $\text{B}_4\text{-O}$ bağlarını göstermektedir. 750 – 620 cm^{-1} band aralığı düzlem dışı $\text{B}_3\text{-O}$ bükülmelerini gösterir ki, her üç numunede de bu bölgede pikler kaydedilmiştir. 590 – 510 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen pikler $\text{B}_3\text{-O}$ ve $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerinden kaynaklanmaktadır. 500 – 380 cm^{-1} band aralığında tanımlanan pikler $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerine aittir. Ayrıca 460-570 cm^{-1} bölgesinde ki pikler Ba-O bağlarını göstermektedir. FT-IR analizi neticesinde BaB_2O_4 yapısının oluştuğu görülmektedir.

Boraks dekahidrat ve baryum klorür dihidratın reaktan olarak kullanıldığı reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin nano yapıları SEM analizi ile tespit edilmiştir. Şekil 7.82’de D156 numunesinin SEM kayıtları verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, herhangi bir ilave işleme tabi tutulmadan, sadece geliştirilen üretim teknikleriyle nano boyutlu malzeme sentezlendiği görülmektedir.

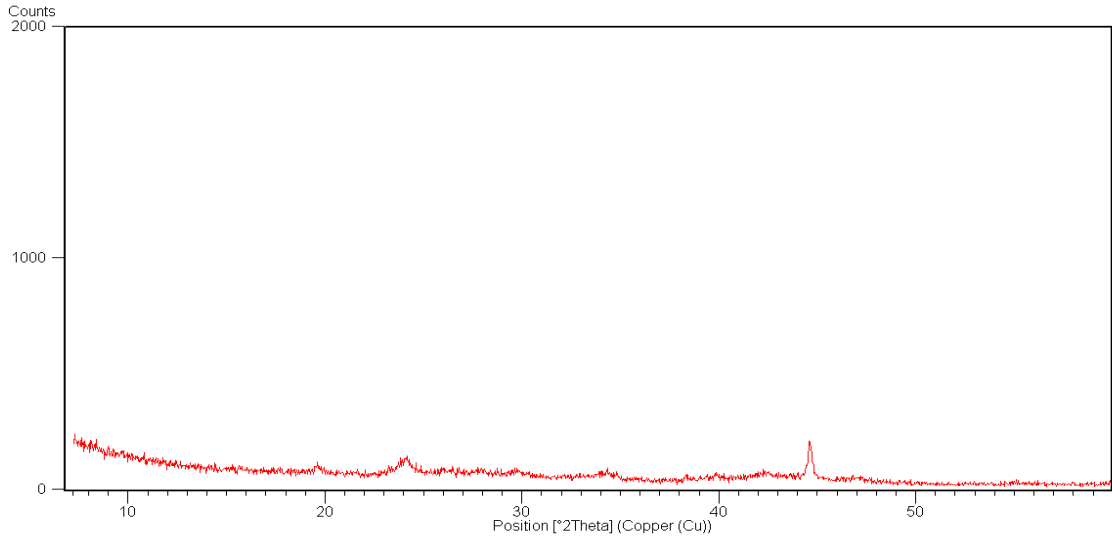


Şekil 7.82 D146 numunesinin SEM analizi. A x5000 büyütme, B x20000 büyütme ve C x20000 büyütmedeki ölçülendirilmiş görüntüsü.

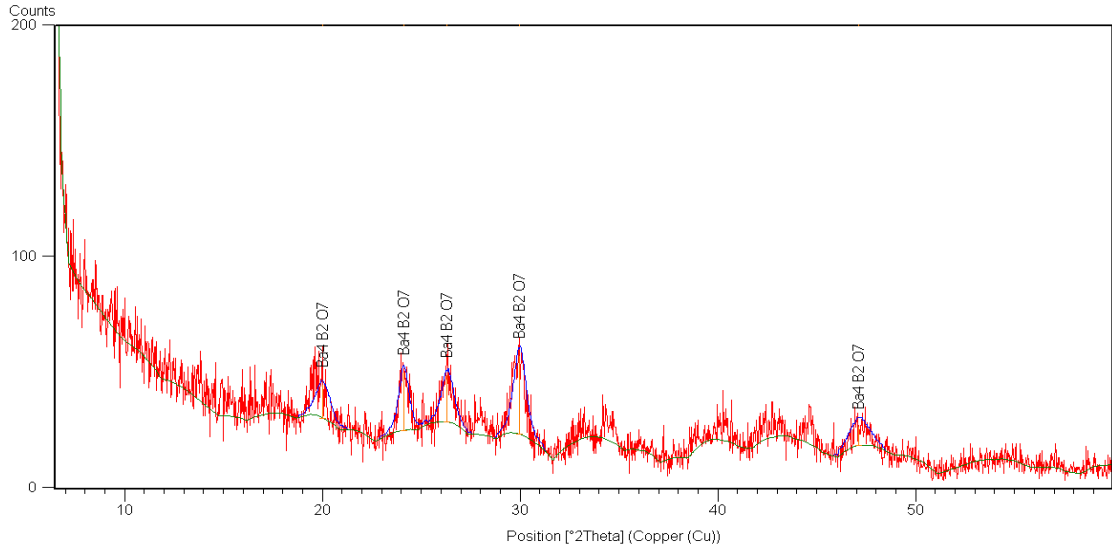
7.1.3 Ultrasonik Çöktürme Metodu ile $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'dan Baryum Metaborat Üretimi

7.1.3.1 Çözelti pH'sının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

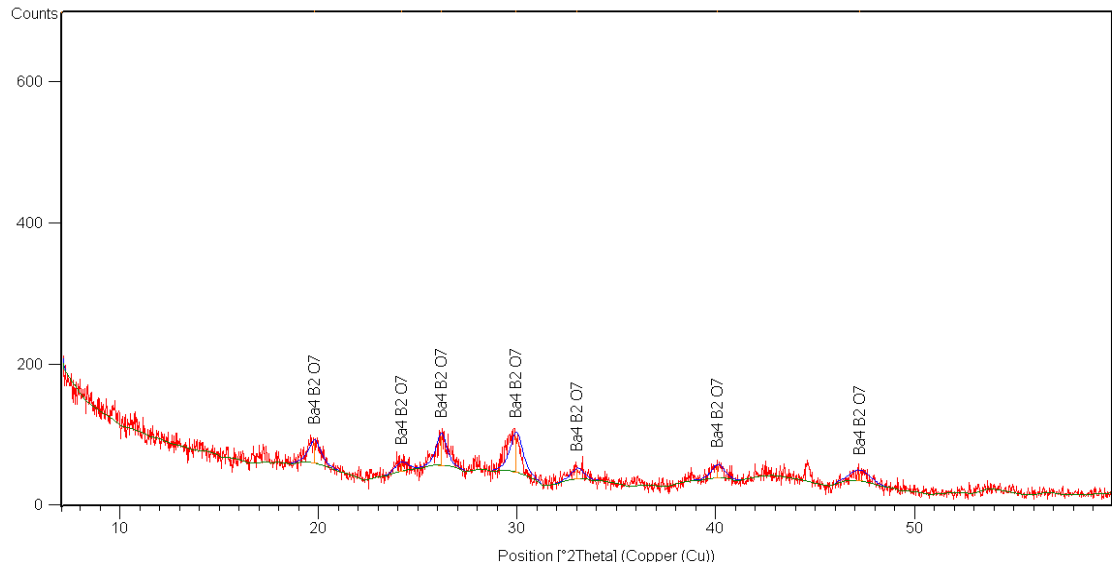
80 °C saf su içerisinde sodyum metaborat tetrahidrat (SMT) tamamen çözülmesi ile hazırlanan 0,8 M'lık SMT çözeltisi üzerine stokiometrik miktarda $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiştir. BDH ile yapılan deneyler ile karşılaştırılabilir olması amacı ile çözeltide ilk okunan pH değeri 9,5 olarak ayarlanmıştır. Bu pH değerinde çözeltide çökelti oluşumu gözlenmesine rağmen, çöken numunenin 10° - 60° arasında değişen difraksiyon açılarında yapılmış olan XRD analizleri ile kristal faz tanımlamaları incelendiğinde, pik oluşum belirtisi gözlenmiş ancak amorf ürün elde edildiği anlaşılmıştır (Şekil 7.83). Çözeltiye ilave edilen NaOH ile ortam pH'ı ayarlanmış ve pH 10 ile 11 değerlerinde sürdürülen reaksiyonlar sonucunda ürünler elde edilmiştir. PH 10 ve 11 değerlerinde elde edilen numunelerin XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünün kristal yapılı $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$ olduğu görülmüştür (Şekil 7.84, 7.85). Çözeltide kristal yapılı BaB_2O_4 çökmesinin pH 12,5 değerinde gerçekleştiği ve çözeltiye eklenen NaOH çözeltisine paralel olarak artan OH^- iyon konsantrasyonu ile pH 13 değerinde de çökelmenin kristal yapılı BaB_2O_4 verecek şekilde meydana geldiği görülmüştür. Reaksiyon şartları ve elde edilen ürünlerin özellikleri çizelge 7.17'de gösterilmektedir. Şekil 7.86 ve 7.87'de pH 12,5 ve 13 değerlerinde elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri verilmektedir. XRD diyagramları incelendiğinde, her iki numunedeki fazın kristal yapılı baryum metaborat olduğu görülmüştür. Karakteristik pikler pH 12,5 değerinde elde edilen numune için sırası ile 29,7575° (%100), 26,2106° (%98) ve 19,7140° (%64) difraksiyon derecelerinde tespit edilmiştir. SMT çözeltisi bazik karakterli olmasına rağmen, elde edilen sonuçlardan pH 12,5'den daha küçük değerlerde ortamda bulunan poliborat iyonlarının dağılımında kristal yapılı baryum metaborat yapısını oluşturacak poli anyonun yeterli seviyeye ulaşmadığı ve dinamik dengede bulunan bu polianyonların, artan OH^- iyon konsantrasyonu ile hızla birbiri içinde dönüşüme uğrayarak tetrahidroksi boron iyonununu oluşturduğu anlaşılmıştır. OH^- iyon konsantrasyonunun pH 13 olacak şekilde arttırılmasının, poliborat iyonlarının tetrahidroksi boron iyonuna dönüşümünü olumsuz yönde etkilemediği ve dolayısı ile kristal yapılı baryum metaborat üretilbildiği sonucuna varılmıştır.



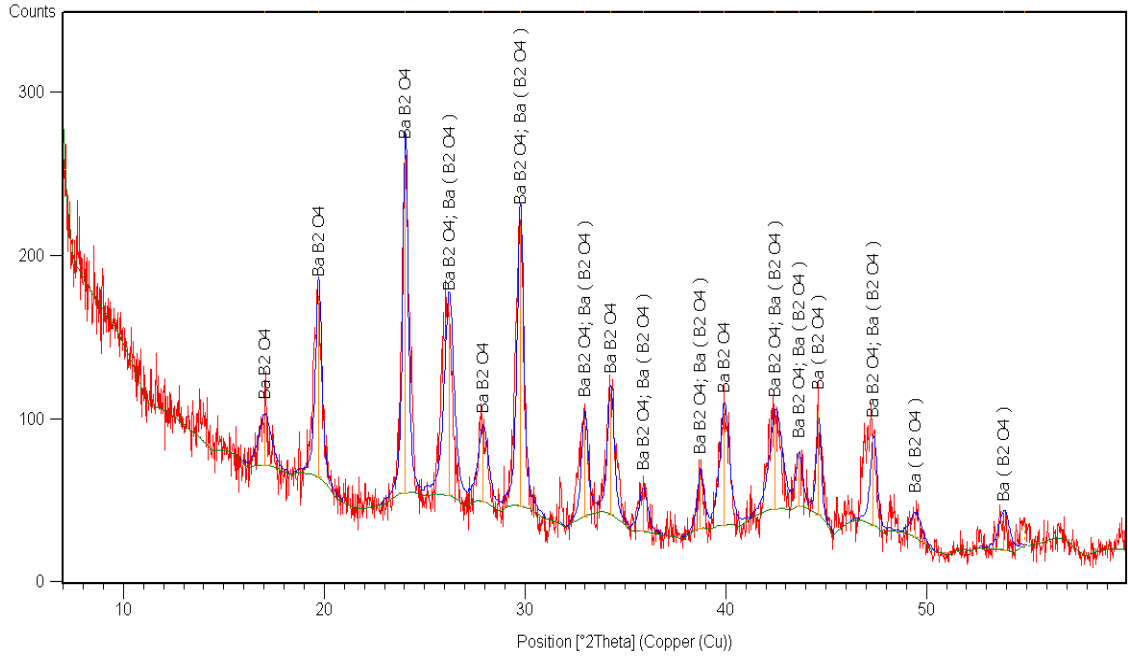
Şekil 7. 83 pH 9,5 değeriinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)



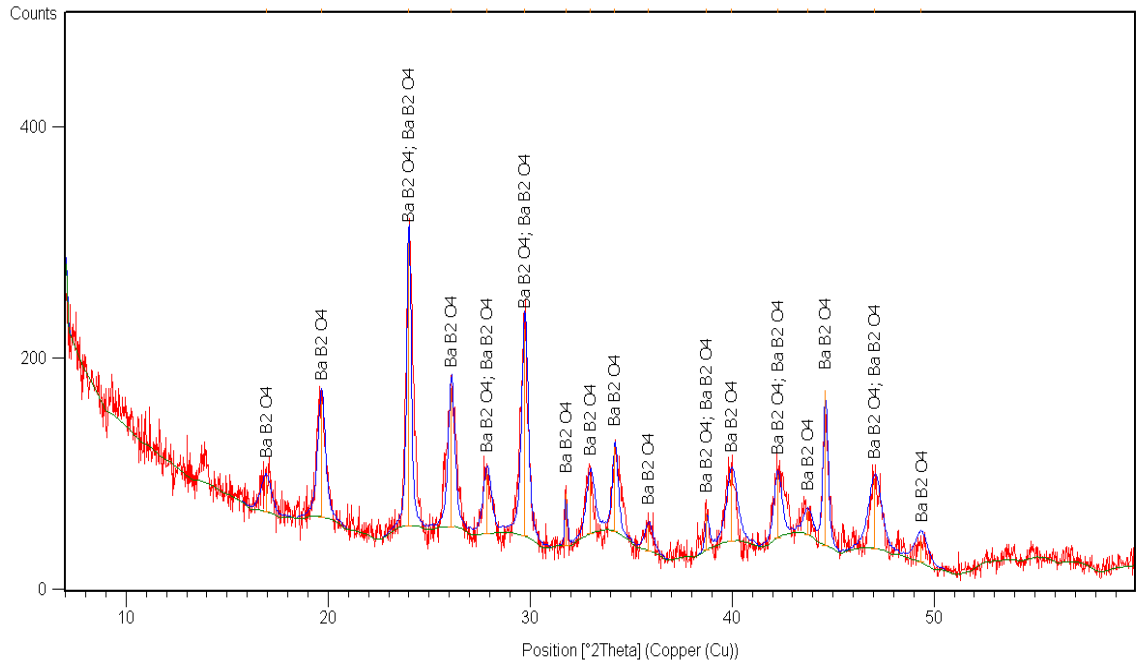
Şekil 7. 84 pH 10 değeriinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)



Şekil 7. 85 pH 11 değeriinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)



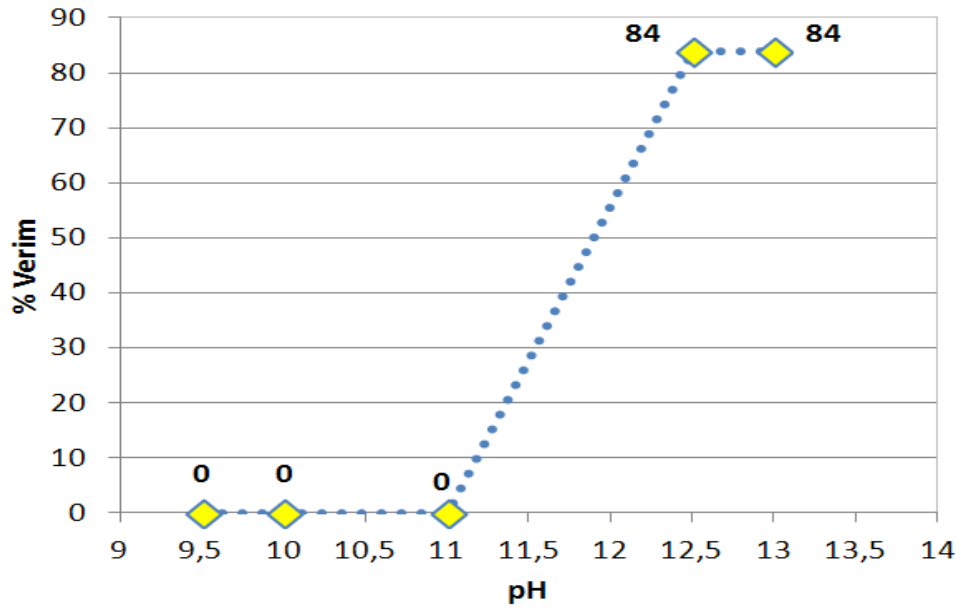
Şekil 7. 86 pH 12,5 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)



Şekil 7. 87 pH 13 değerinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)

pH 9,5, 10 ve 11 değerlerinde çökme gerçekleşmesine rağmen, üretimi hedeflenen kiristal yapıli ürünün pH 12,5 ve üzerindeki değerlerde oluşmasının nedeni, çözelti içinde birbirleriyle dinamik denge halinde bulunan poliborat iyonlarının ana bileşenlerinin pH 10-11 aralığında sırasıyla $B_3O_3(OH)_5]^{-2}$ ve $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ yapısında bulunması ve artan OH^- iyonu konsantrasyonuna paralel olarak çözeltideki

poliboratların ana bileşeninin $[B(OH)_4]^-$ iyonuna dönüşmesi ile birlikte kristal yapılı BaB_2O_4 'ün çökmesidir.



Şekil 7. 88 Üretim veriminin pH'a bağlı değişimi (BK: SMT)

Baryum metaborat üretim verimindeki değişimin, SMT çözeltisinin pH değeri ile olan ilişkisi Şekil 7.88'de görülmektedir. Kristal yapılı BaB_2O_4 'ün pH 12,5 değerinde çökmesinin ardından, pH değerindeki artışın herhangi bir şekilde verimi etkilemediği görülmüştür. Dolayısıyla üretim esnasında pH 12,5 değerinin altında yaşanabilecek bir düşüş, reaksiyonun devamı sırasında amorf yapılı çökeltilerin veya farklı formüllerdeki ürünlerin meydana gelmesine neden olacağından pH değerinin 13 noktasında tutulmasının kristal yapılı BaB_2O_4 çökeltisinin oluşumunun devamlılığı açısından faydalı olacağı düşünülmüştür.

Çizelge 7. 17 Farklı pH'da elde edilen ürünlerin kristal fazları (BK: SMT)

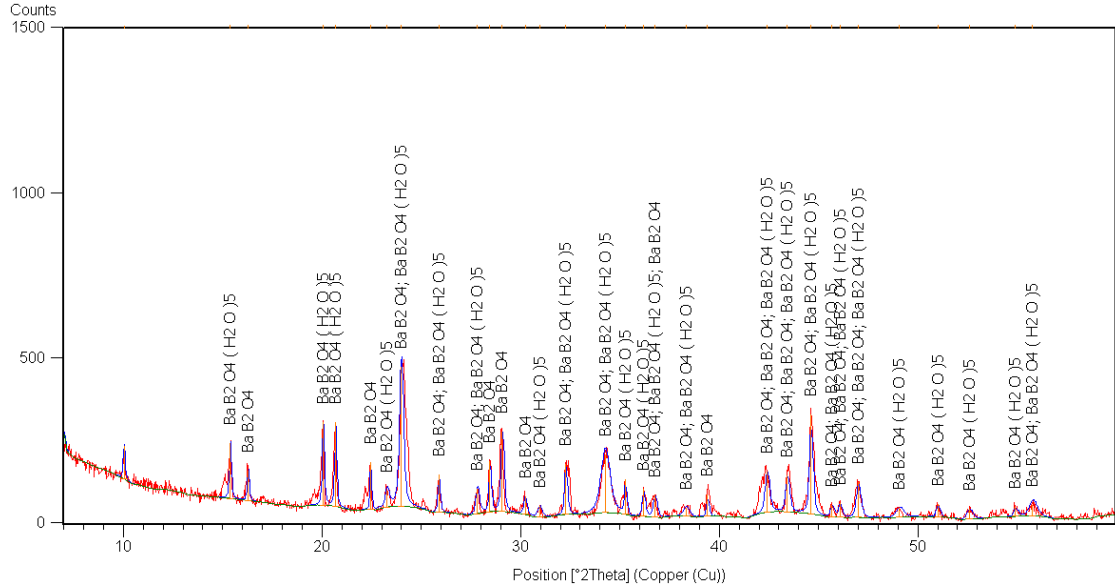
Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
pH: 9,5 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sıc.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	AMORF		
pH: 10 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sıc.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Barium Borate	$Ba_4B_2O_7$	00-024-0084

Çizelge 7. 17 (devam)

pH: 11 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sıc.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Barium Borate	Ba ₄ B ₂ O ₇	00-024-0084
pH: 12,5 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sıc.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ Ba(B ₂ O ₄)	00-035-0181 01-080-1489
pH: 13 Reak.Sür.: 5 dk Reak. Sıc.: 80 °C Kris. Sür.: 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-015-0862

7.1.3.2 Reaksiyon Sıcaklığının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

SMT çözeltisinde reaksiyon sıcaklığının baryum metaborat üretim verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla reaktanların sudaki çözünürlük değerleri göz önüne alınarak 35, 45, 50, 65, 80, 90 ve 95 °C’lerde deneyler yapılmış ve reaksiyon koşullarıyla birlikte elde edilen ürünlerin özellikleri çizelge 7.18’de gösterilmiştir. Şekil 7.89’da 35 °C’de yürütülmüş olan deneyden elde edilen ürünün XRD paterni görülmektedir.



Şekil 7. 89 35 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)

35 °C’de yapılan deneyde, reaktanların çözülmesinde herhangi bir problem yaşanmamış ve reaksiyon esnasında çökme gerçekleşmiştir. Ancak belirtilen sıcaklık

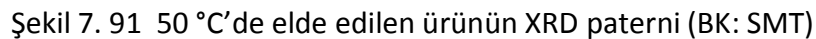
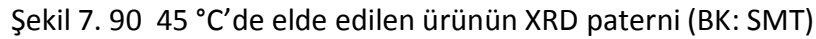
değerinde çökmenin beklenen şekilde gerçekleşmesine rağmen XRD analizinde BaB_2O_4 yanında yapısında 5 mol su içeren 00-40-0741 PDF numaralı BaB_2O_4 olması (Şekil 7.89) 35 °C'lik sıcaklığın üretim açısından elverişli olmadığını göstermiştir.

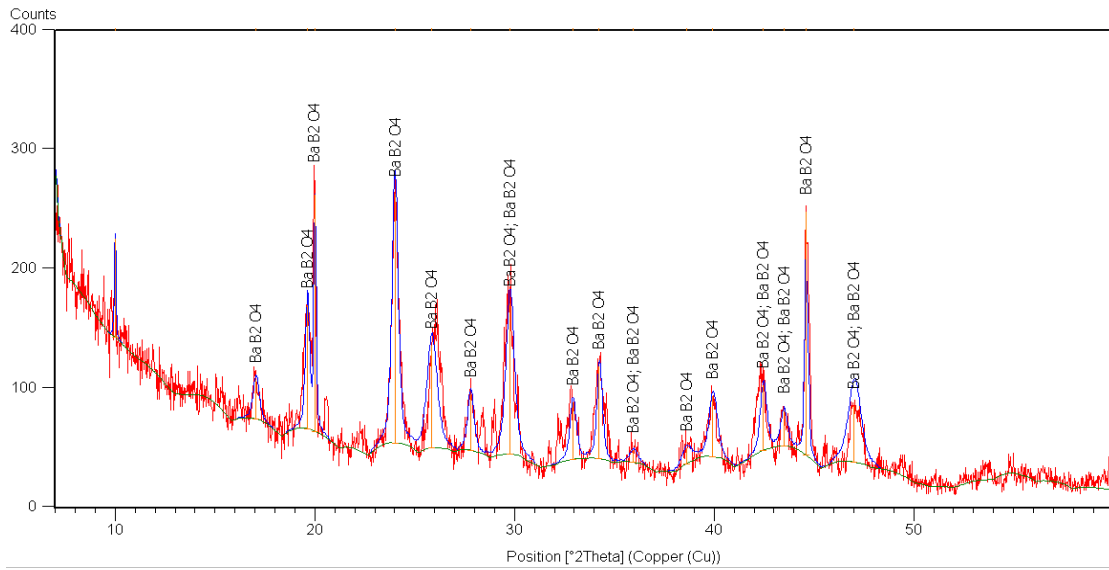
Çizelge 7. 18 Farklı reak. sıcaklıklarında elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: SMT)

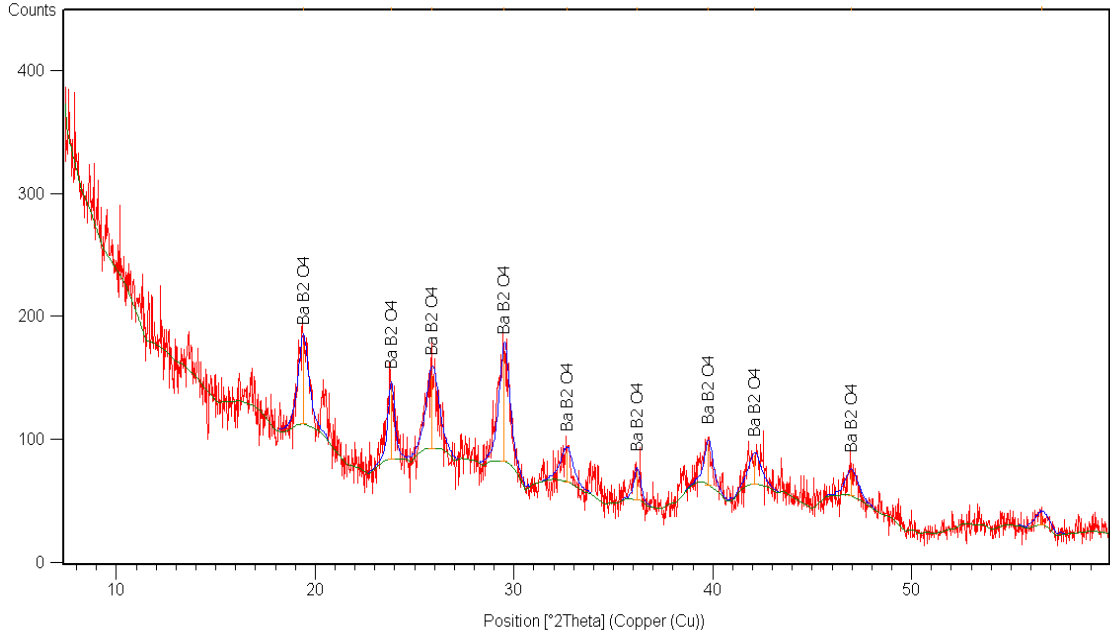
Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Reak.Sıc. : 35 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate Hydrate Barium Borate	$BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$ BaB_2O_4 BaB_2O_4	00-074-0549 00-035-0181 00-006-0220
Reak.Sıc. : 45 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate Hydrate Barium Borate Hydrate Barium Borate	$BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$ $BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$ BaB_2O_4	00-074-0549 00-040-0741 01-085-0914
Reak.Sıc. : 50 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate Hydrate Barium Borate	$BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$ BaB_2O_4	01-074-0549 01-085-0914 00-015-0862
Reak.Sıc. : 65 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181 00-038-0722
Reak.Sıc. : 80 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181 01-085-0914
Reak.Sıc. : 90 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak.Sıc. : 95 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181

45 ve 50 °C'lik reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen ürünlerin XRD paternleri sırasıyla şekil 7.90 ve 7.91'de gösterilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 35°C olduğu durumda elde edilen sonuca paralel olacak şekilde, XRD analizi ile tespit edilen ana fazın her iki

80, 90 ve 95 °C de elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri, sırasıyla Şekil 7.93, 7.94, 7.95’de gösterilmektedir. Reaksiyon sıcaklığındaki artışla birlikte, XRD analizleri incelendiğinde genel olarak artan reaksiyon sıcaklığının, ürün oluşumuna pozitif yönde etki ettiği söylenebilir.

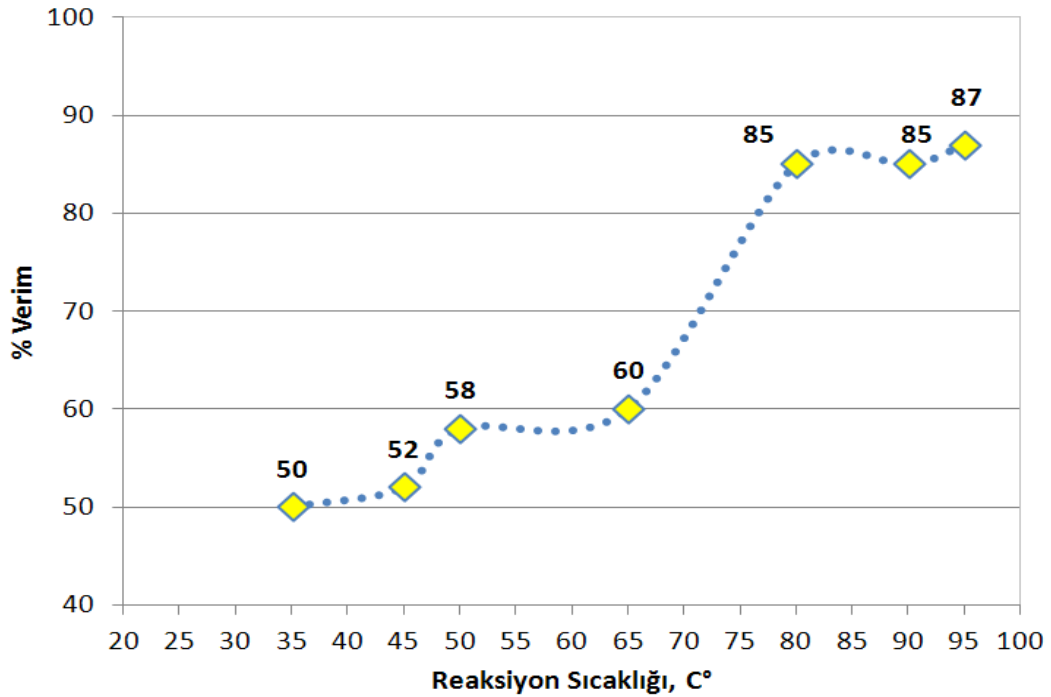






Şekil 7. 95 95 °C’de elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)

Üretim veriminin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi şekil 7.96 ‘da grafiksel olarak gösterilmiştir. %87’lik en yüksek verim değerine 95 °C’de ulaşılmıştır. Ancak 80°C’de elde edilen %85’lik verim dikkate alındığında, 15 derecelik sıcaklık farkına rağmen verim değerinde sadece %2’lik bir artış sağlanabilmesinden dolayı, reaksiyon sıcaklığının optimum noktası 80 °C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 7. 96 Reaksiyon sıcaklığının üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: SMT)

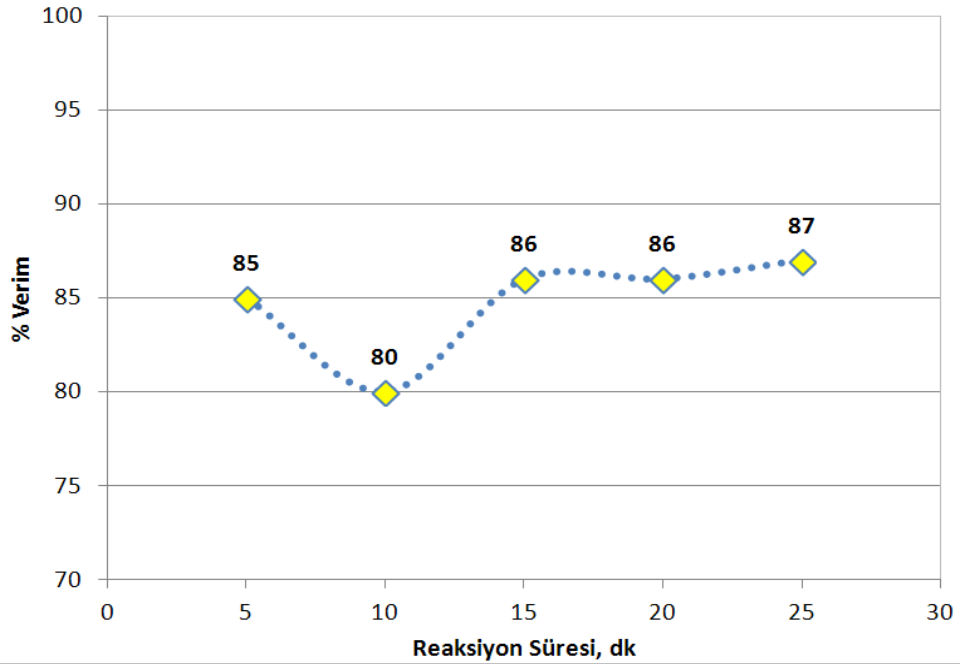
Çözelti sıcaklığındaki artışla birlikte sistemin entropisinde yükselmekte ve çözelti içindeki moleküller daha fazla hareket etmeye başlamaktadır. Reaksiyona girecek olan reaktan taneciklerinin moleküler hareketliliğindeki bu artış, birbirleriyle daha fazla çarpışmalarına olanak sağlayarak daha kolay etkileşmelerine imkan vermektedir. Artan reaksiyon sıcaklığına paralel olarak, üretim veriminin artma eğiliminde olduğu görülmüştür (Şekil 7. 96).

7.1.3.3 Reaksiyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

SMT ile hazırlanmış olan 0,8 M'lık çözelti bazik karakterli olduğundan ortama baryum klorür dihidrat ilavesin akabinde çözeltide renk değişimi ve çökme belirtileri görülmektedir. NaOH eklenmesiyle birlikte pH değeri yeterli seviyeye ulaştığında hızla çökme gerçekleşmektedir. Yapılmış olan diğer deneylerden elde edilen gözlemlere göre çökme kısa sürede gerçekleştiğinden, sürenin üretim verimi üzerindeki etkisinin anlaşılması ve optimum noktasının belirlenebilmesi amacıyla, 5, 10, 15, 20, 25 dk'lık sürelerde deneyler yapılmış, reaksiyon şartları ve elde edilen ürünün kristal yapısına dair özellikler çizelge 7. 19'de gösterilmiştir.

Çizelge 7. 19 Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: SMT)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13 / Kris. Sür. : 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 10 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13 / Kris. Sür. : 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 15 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13 / Kris. Sür. : 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 20 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13 / Kris. Sür. : 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ (BaO)(B ₂ O ₃)	00-035-0181 01-071-2184
Reak. Sür. : 25 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13 / Kris. Sür. : 16 sa	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

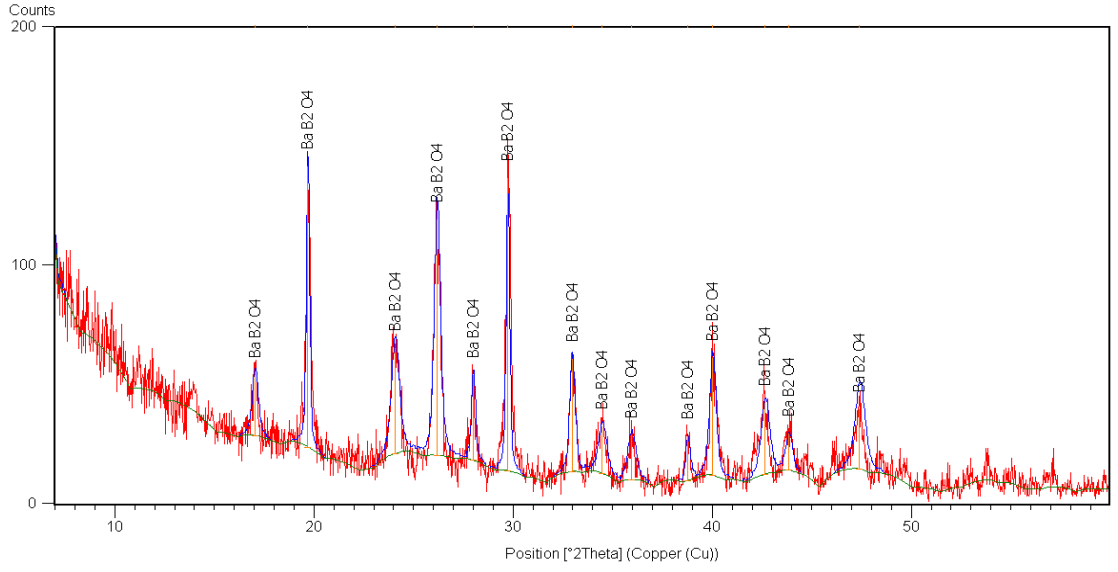


Şekil 7. 97 Reaksiyon süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: SMT)

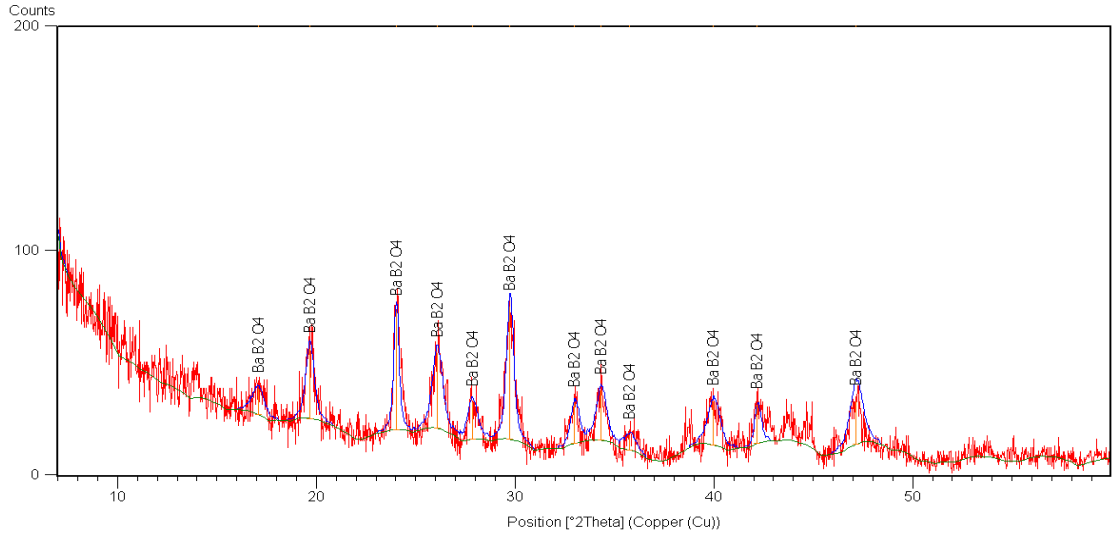
Şekil 7.97’de reaksiyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki görülmektedir. En yüksek verim değerine 25dk sonunda ulaşılmış ancak 25 dk’lık verim değeri, daha kısa reaksiyon sürelerinde elde edilen verim değerleri ile karşılaştırıldığında çok belirgin bir değişim görülmemiştir. 5dk’lık reaksiyon süresi sonunda kaydedilen %80’lik üretim verimi dikkate alındığında, reaksiyon süresi 5 kat arttırılarak 25dk sonunda, verimde ancak %2’lik bir yükselmeye %87’lik verim değerine ulaşılmış olması, üretim ekonomisi açısından çok önemli bir değer ifade etmemektedir. Dolayısıyla reaksiyon süresinin en uygun olduğu nokta 5dk olarak belirlenmiştir.

Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen numunelere ait XRD analizleri incelendiğinde, çözeltiye uygulanan ultrasonik ses dalgalarının 25 dk’lık reaksiyon süresinde dahi elde edilen ürünün kristal yapısında herhangi bir deformasyona neden olmadığı görülmüştür. 5, 10, 15, 20 ve 25 dakikalık reaksiyon sürelerinin ardından elde edilen ürünlere ait XRD paternleri sırası ile şekil 7.98, 7.99, 7.100, 7.101 ve 7.102’de gösterilmektedir.

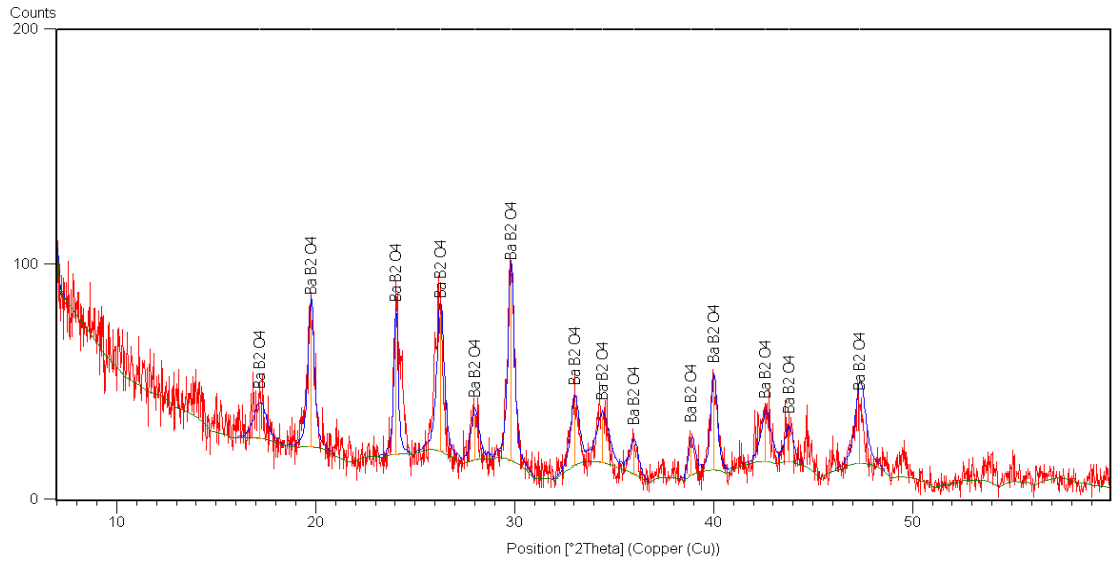
Reaksiyon süresinin belirlenmesi için yapılan deneylerde, 5 dk’lık reaksiyon süresinin reaktanların tamamen reaksiyona girerek baryum metaborat çökeltisi oluşması için yeterli olduğu görülmüştür.



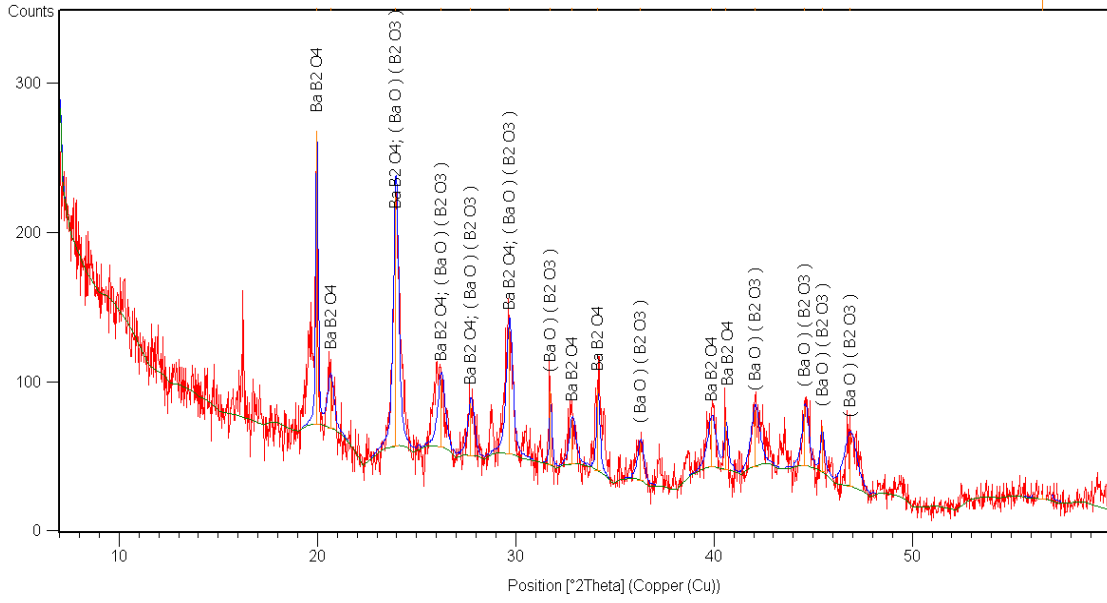
Şekil 7. 98 5 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)



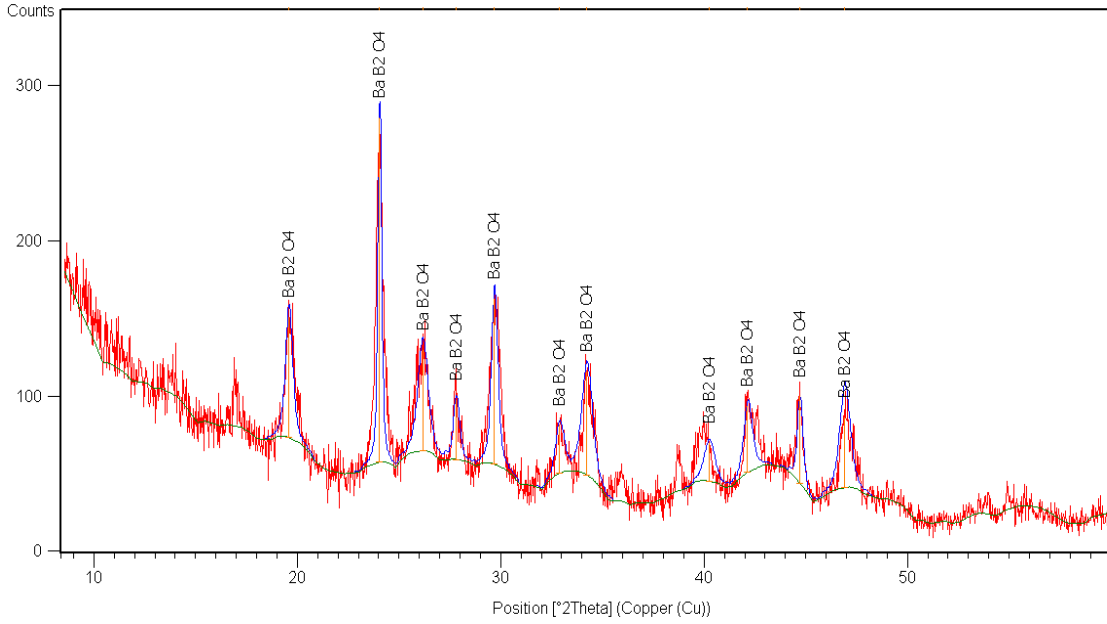
Şekil 7. 99 10 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)



Şekil 7. 100 15 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)



Şekil 7. 101 20 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)



Şekil 7. 102 25 dk.'da elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)

7.1.3.4 Kristalizasyon Süresinin Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

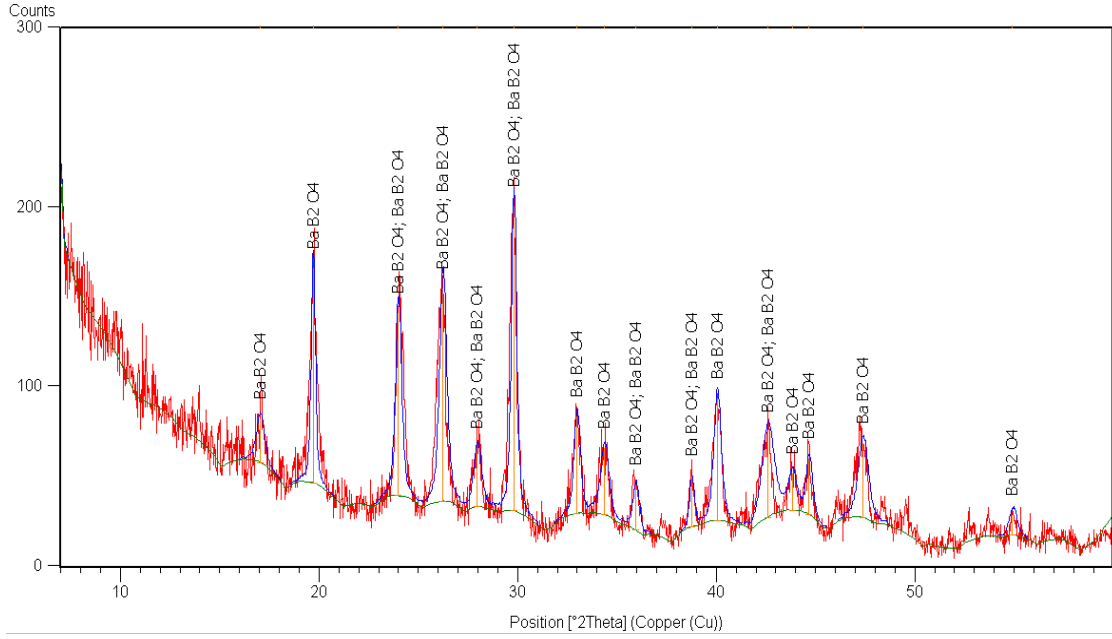
Sıcaklık, süre ve pH gibi reaksiyon parametrelerinin optimum noktalarının belirlenmesinin ardından, üretim verimi üzerinde önemli bir etkisi olduğu düşünülen kristallenme süresinin (KS) tespitine yönelik deneyler yapılmıştır. Reaksiyon şartları ile elde edilen ürünün kristal yapısına dair özellikler çizelge 7.20'de gösterilmiştir. Reaksiyon bitiminin ardından çözeltiler 1, 2, 4, 5 ve 16 saatlik sürelerde kristallenmeye

bırakılmış ve elde edilen ürünlere ait XRD paternleri sırasıyla şekil 7.103, 7.104, 7.106, 7.107 ve 7.108’te gösterilmiştir.

Çizelge 7. 20 Farklı KS’de elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: SMT)

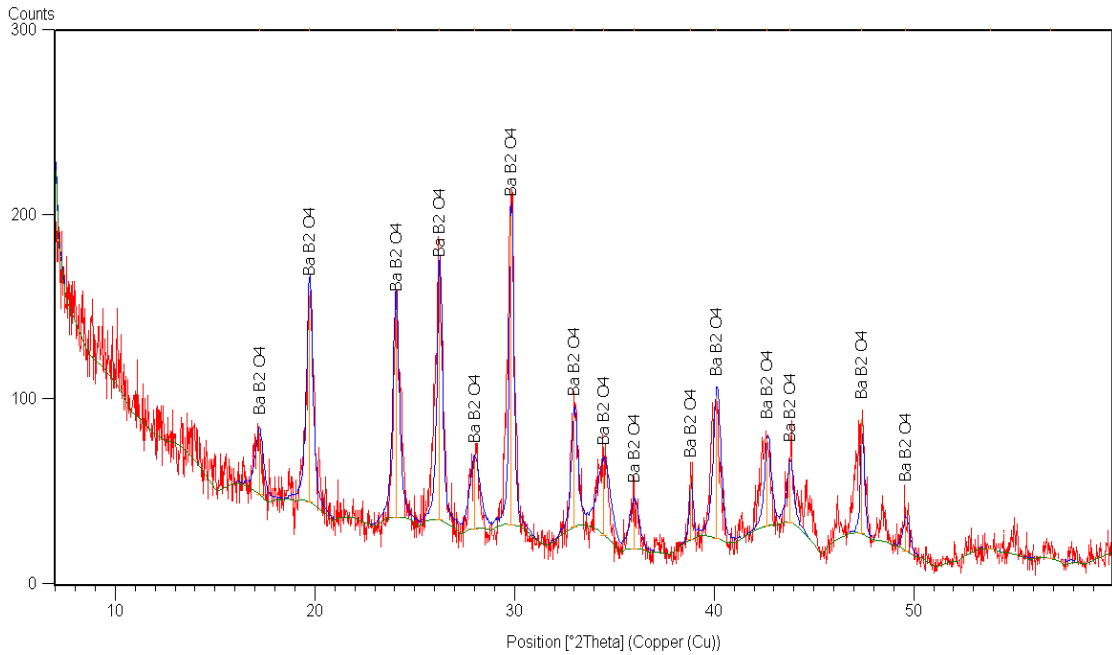
Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Kris. Sür. : 1 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-038-0722
Kris. Sür. : 2 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 4 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 5 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 16 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

Kristallendirme süresinin tespit edilmesine yönelik deneylerin ardından numunelere ait XRD analizleri incelendiğinde, farklı kristallenme sürelerinde çöken ürünlerin her birinin BaB₂O₄ kristal fazı olduğu görülmüştür. Ancak verim hesabı yapıldığında, 1sa’lık kristallendirme süresinin ardından ulaşılan üretim veriminin diğer deneylere nispetle düşük oluşu (şekil 7.105), kristal yapının olgunlaşması için 1 sa’lık sürenin yeterli olmadığını göstermektedir.



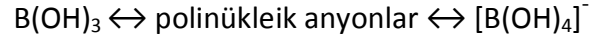
Şekil 7. 103 1sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)

Baryum metaborat çökeltisinin iki saat dinlenmesinin ardından elde edilen % 86'lık verim (şekil 7.105) diğer kristallendirme sürelerinde kaydedilmiş verimler ile karşılaştırıldığında, iki saatlik kristallenme süresinin yeterli olduğunu ve uygulanan yöntemin hem verim açısından, hem de kristal yapısı açısından istenen düzeye ulaştığını göstermektedir. 1-2 sa.'lık kristallenme süresi aralığında elde edilmiş olan verim değerlerindeki fark, aradaki 1 saatlik zaman zarfında kristal olgunlaşması için gerekli mekanizmanın işleyişinin devam ettiği anlamına gelmektedir.

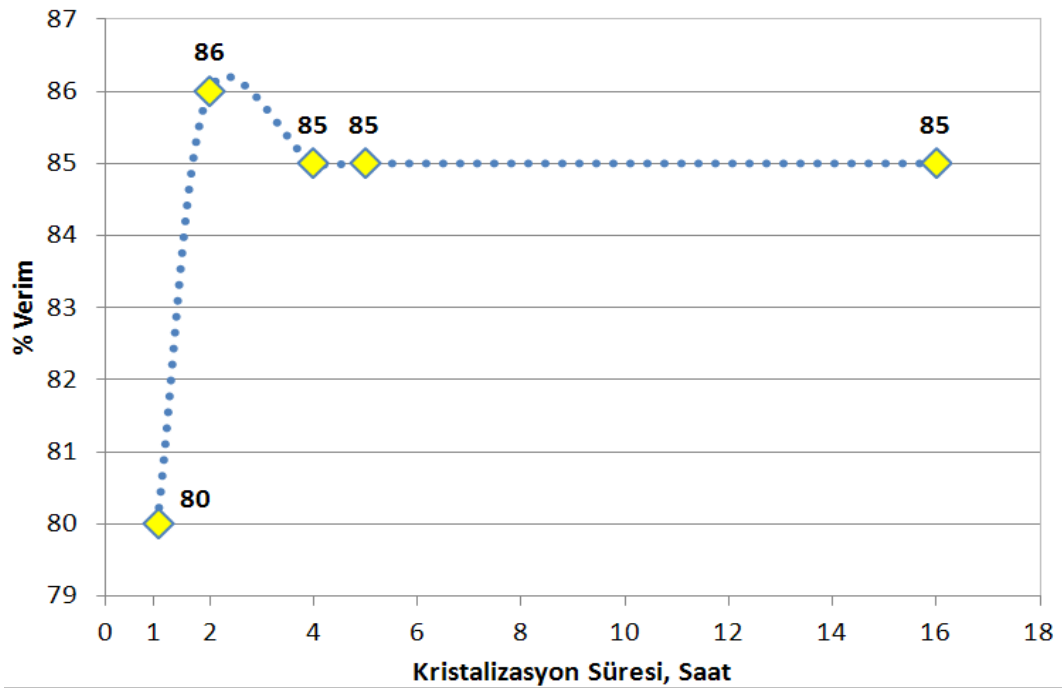


Şekil 7. 104 2 sa KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)

İki saatin üzerindeki kristallendirme sürelerinde verim değerinde hiç bir değişiklik gözlenmemiştir. Kristallenme süresi boyunca, çözelti ortamında daima hızlı bir dinamik dengede bulunan poliborat anyonlarının

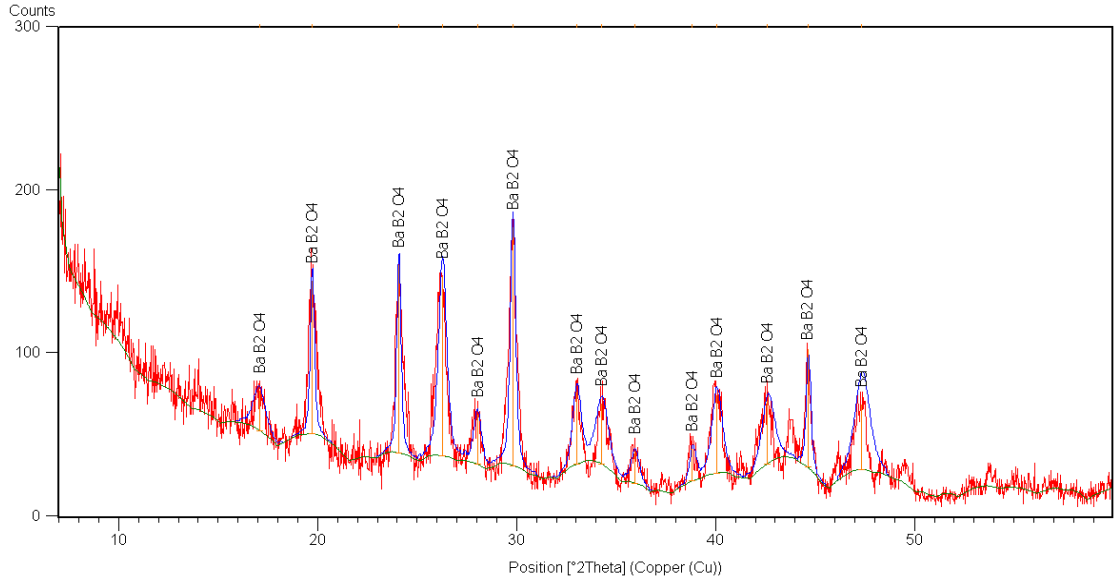


$[\text{B(OH)}_4]^-$ yönüne doğru eğiliminin devamlılığını sağlamak üzere dinlendirilen çözeltinin de pH'ına dikkat edilmiş ve dinlendirme süreleri boyunca pH daima 13 olarak ölçülmüştür.

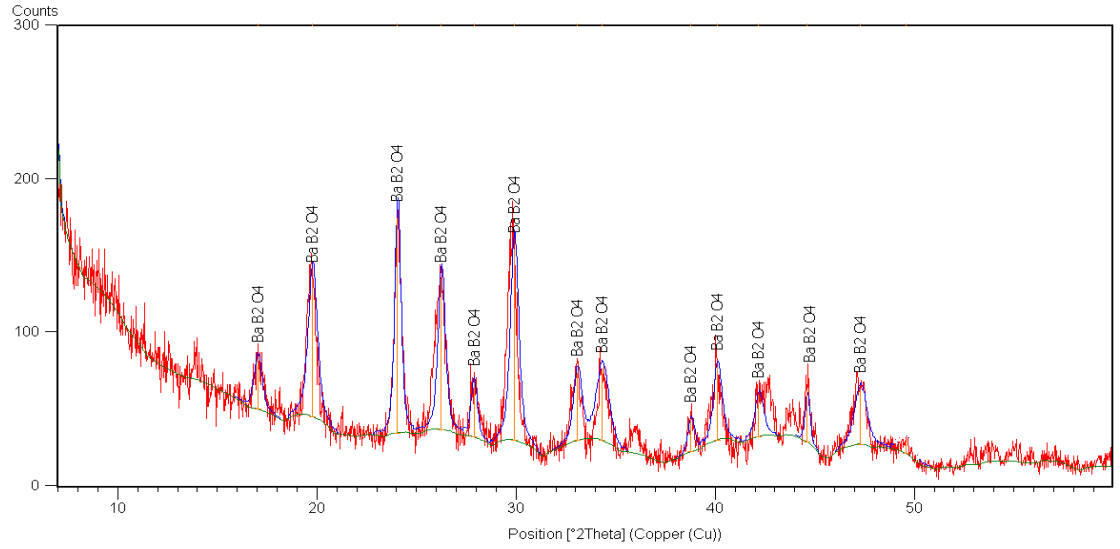


Şekil 7.105 Kristallenme süresinin üretim verimi üzerindeki etkisi (BK: SMT)

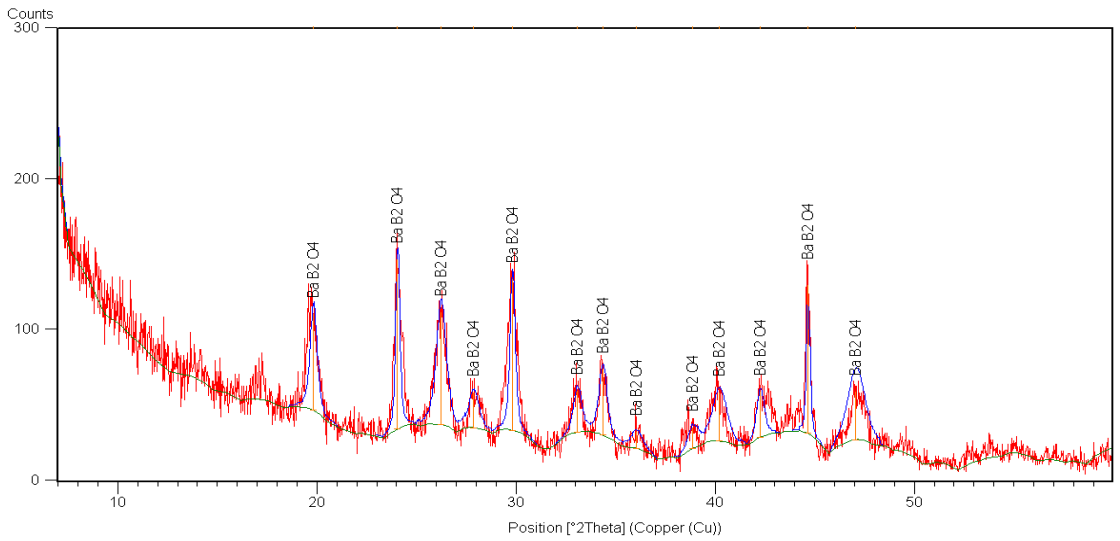
Kristallendirme esnasında dikkat edilen bir diğer önemli nokta ise çözeltinin sıcaklığı olmuştur. Sıcaklık düşüşü ile çözelti içindeki bileşenlerin çözünürlüklerinin azalmasına bağlı olarak çökme eğilimi arttırılmıştır. Bu amaçla çözelti sıcaklığı kristallendirme süresi boyunca oda sıcaklığında (23 ± 2 °C) sabit tutulmuştur. Kristallenme süresinin belirlenmesine yönelik yapılan deneylerden sonra gerekli miktarlarda saf su ile yıkanarak saflaştırılan numunelerin XRD analizlerinde, baryum metaborat kristal fazından başka bir kristal yapısına rastlanmamış oluşu, reaktanların ürünlere dönüşümünün istenilen seviyede gerçekleştiği ve ürün içinde kalması muhtemel safsızlıkların yıkama ile uzaklaştırılarak saf ürün elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 7. 106 4 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)



Şekil 7. 107 5 sa KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni(BK: SMT)



Şekil 7. 108 16 sa. KS neticesinde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)

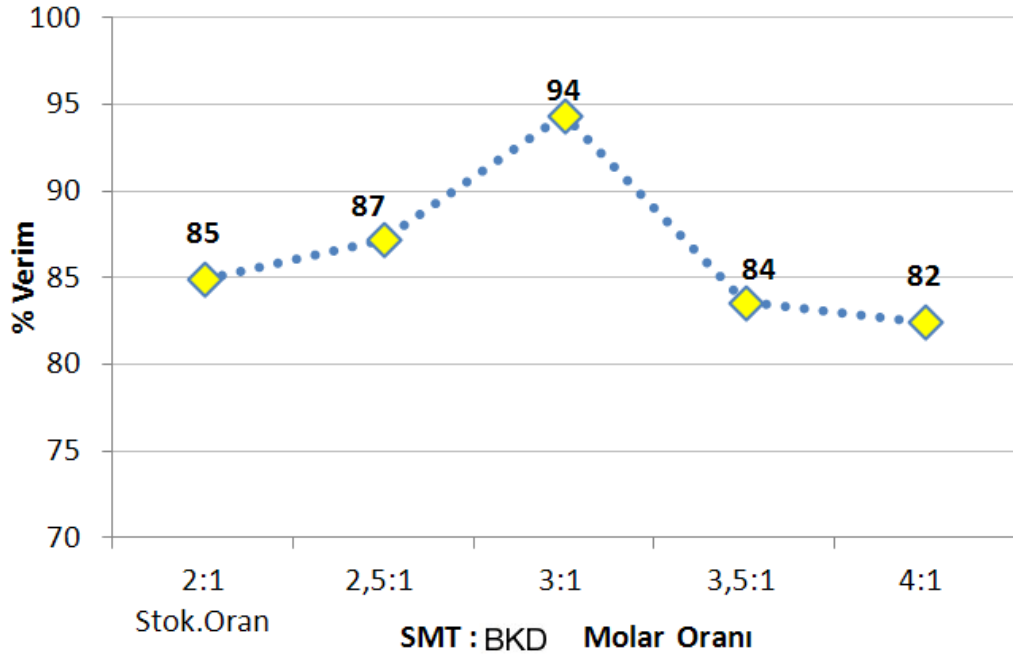
7.1.3.5 Reaktanların Molar Oranının Üretim Verimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Eşitlik 6.3 'de gösterilen reaksiyon dekleminde ifade edilen (2:1)'lik SMT: BKD stokiometrik oranı, reaksiyona girecek SMT miktarı arttırılarak molar oranları sırasıyla; 2,5:1, 3:1, 3,5:1 ve 4:1 olacak şekilde ayarlanmış ve belirlenen optimum reaksiyon şartlarında deneyler yapılmıştır. Çizelge 7.21' de farklı molar oranlarda elde edilen ürünlere ait faz tanımlaması ve reaksiyon koşulları gösterilmiştir.

Çizelge 7. 21 Farklı molar oranlarda elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: SMT)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Molar Oran 2:1 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-024-0086
Molar Oran 2,5:1 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Molar Oran 3:1 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Molar Oran 3,5:1 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Molar Oran 4:1 Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

Şekil 7.109'da gösterilmiş olan grafikte, SMT:BKD molar oranına bağlı olarak BaB₂O₄ üretim verimindeki değişim görülmektedir.



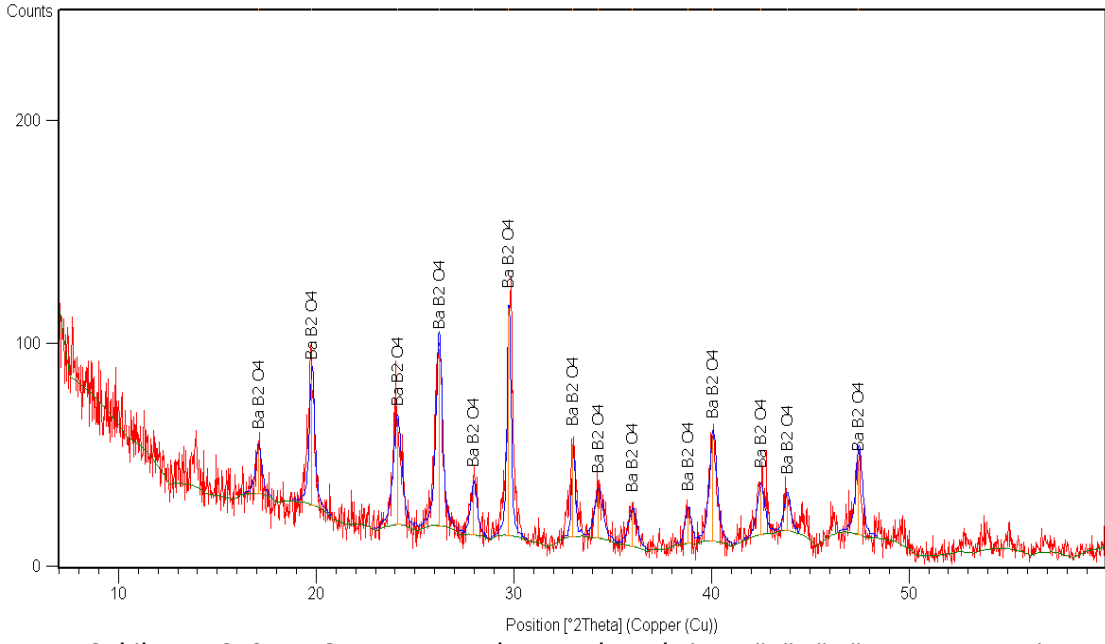
Şekil 7. 109 SMT: BKD molar oranının üretim verimine etkisi

Reaktanlar stokiometrik oranlarda kullanılarak belirlenen reaksiyon şartlarında üretim gerçekleştirildiğinde, %85'lik verim değerine ulaşılmaktadır.

Stokiometrik SMT miktarı 1,25 kat arttırılarak 2,5:1 molar oranında SMT ve BKD reaksiyona sokulduğunda, üretim veriminde %2 bir artış kaydedilmiş ve %87'lik verimle üretim gerçekleştirilmiştir. Reaksiyona girecek SMT miktarı stokiometrik miktarın 1,50 katı nispetinde arttırılıp, reaktanların molar oranı 3:1 (SMT: BKD) olacak şekilde üretim gerçekleştirildiğinde, elde edilen verim değerinde keskin bir artış gözlenmiş ve %94'lük verim değerine ulaşılmıştır.

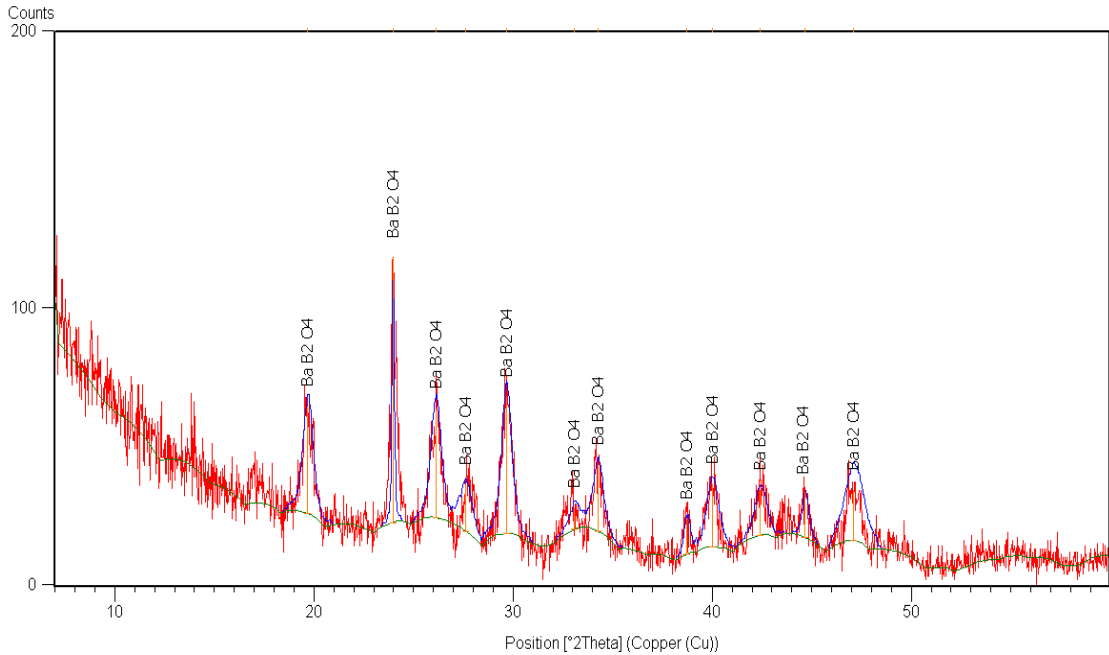
SMT: BKD molar oranı SMT yönünden arttırılmaya devam edildiğinde, üretim verimi düşme eğilimi göstermekte, sırasıyla 3,5:1 ve 4:1'lik molar oranlarda %84 ve %82'lik üretim verimi değerleri elde edilmektedir.

Şekil 7.107'de 2,5:1 SMT: BKD molar oranlı reaksiyondan elde edilen numunenin XRD paterni görülmektedir. SMT miktarındaki 1,5 katlık artışın, çözelti ortamından çöken ürünün kristal yapısında herhangi bir olumsuzluğa sebep olmadığı ve çöken ürünündeki ana kristal fazın 00-035-0181 PDF numaralı BaB_2O_4 olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 7. 110 2,5:1 SMT: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni

SMT: BKD molar oranı 3:1'e yükseltildiğinde, ultrasonik prop düzenğinde SMT kullanılarak yapılmış olan tüm deneyler arasında %94'lük değer ile en yüksek verime ulaşılmıştır. İlgili deneye ait şekil 7.111'de gösterilmiş olan XRD paterni incelendiğinde elde edilen tek kristal fazın 00-035-0181 PDF numaralı BaB_2O_4 olduğu görülmüş ve karakteristik pikleri $29,6590^\circ$ (%100), $26,1245^\circ$ (%80) ve $19,6963^\circ$ (%78) difraksiyon derecelerinde tespit edilmiştir.

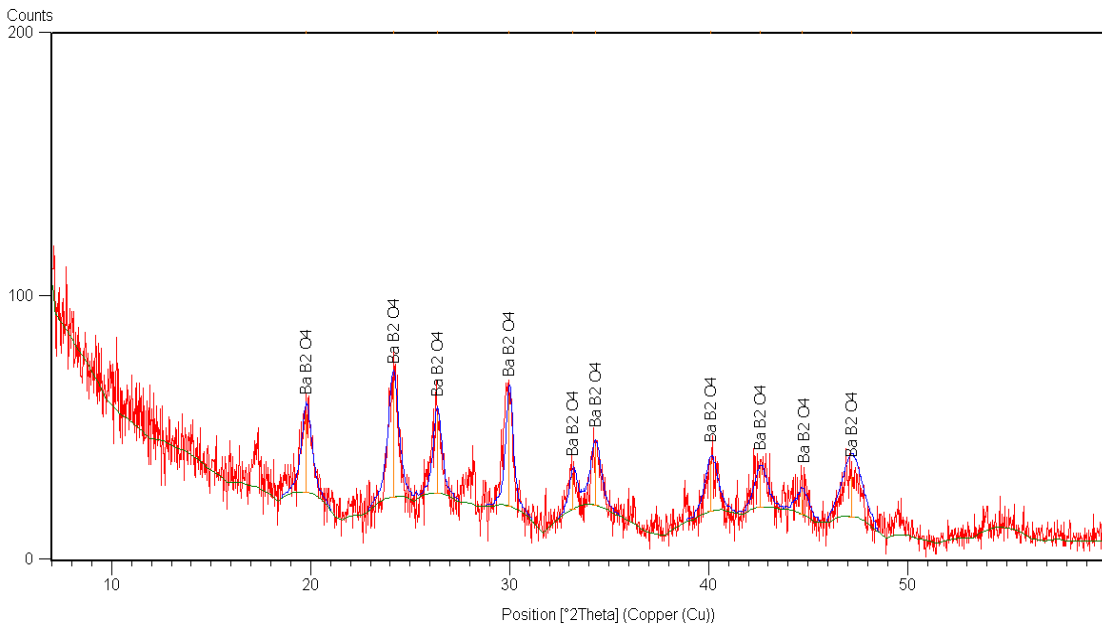


Şekil 7. 111 3:1 SMT: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni

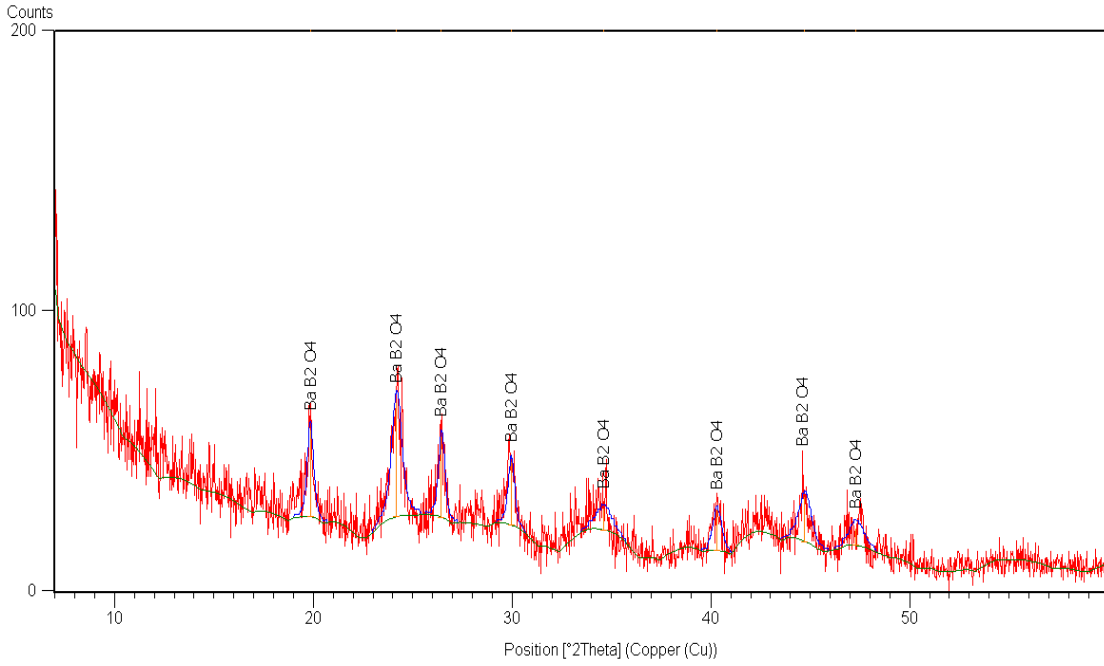
Çözeltide bulunan borat polianonlarının derişimi ve cinsleri ortama ilave edilen SMT miktarına bağılı olduğundan, SMT derişimindeki artış belirli bir noktaya kadar üretim veriminde bir yükselme görölmesine neden olurken, kritik molar oranın aşılmasıyla birlikte verim değerinde azalma başlamaktadır. XRD analizlerinden elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında, herhangi ikilcil bir kristal yapı oluşumu yada yapıda amorflaşma gözlenmemesine rağmen 3,5:1 ve 4:1 SMT: BKD molar oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen numunelerin analizlerinde pik şiddetlerinde belirgin bir düşüş tespit edilmiştir.

Gözlenen bu durumla ilgili olarak şekil 7.112 ve 7.113’de sırasıyla 3,5:1 ve 4:1 SMT: BKD molar oranlı reaksiyonlardan elde edilen numunelere ait XRD paternleri görölmektedir. $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$ molar oranı, pH ayarlamak üzere ortama ilave edilen NaOH ile Na_2O lehine değişmekte ve çöken ürünün kristal yapısı üzerinde negatif etki gösterdiği ve hatta amorflaşmaya sebep olduğu bilinmektedir.

SMT çözeltisinin ayarlanan derişimlerde yüksek bazik karakter göstermesi, ortama ilave edilmesi gereken NaOH miktarını düşürmekte, dolayısıyla çözelti ortamında biriken Na^+ iyon yükünü azaltmaktadır. Bu sebeble, çözelti ortamında Na^+ iyonlarının derişimi, çökecek ürünün kristal yapısı üzerinde amorflaşmaya kadar varabilecek bir deformasyona sebep olacak seviyeye ulaşmadığından, stokiometrik SMT miktarından 2 kat fazla SMT kullanılan reaksiyonda dahi kristal yapılı ürün elde edilebilmiştir.



Şekil 7. 112 3,5:1 SMT: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni



Şekil 7.113 4:1 SMT: BKD molar oranlı reaksiyon ürününün XRD paterni

7.1.3.6 SMT ile BaB_2O_4 Üretiminin Ultrasonik Sürekli Sisteme Adaptasyonu

SMT'nin bor kaynağı olarak seçildiği reaksiyon ile baryum metaborat üretiminde kullanılmak üzere, laboratuvar ölçeğinde ultrasonik sürekli üretim sistemi tasarlanmıştır (Şekil 6.6).

Çalışılmış olan deney setlerinden belirlenen reaksiyon şartları dikkate alındığında kesikli üretimde SMT miktarının stokiometrik orandan 1,5 kat fazla alınması halinde (molar oran: BDH:BKD - 3:1) en yüksek verime ulaşıldığı belirlenmiştir (şekil 7.109).

Stokiometrik orandan daha fazla kullanılan SMT miktarına bağlı olarak, çökeltinin süzülmesi ile elde edilen süzüntü içinde, reaksiyona girmeden kalmış olabilecek reaktan ve sodyum hidroksit fazlalıklarının değerlendirilmesi amacıyla, reaksiyon ortamına reaktör hacminin %20'si ve %40'ı oranlarında süzüntüden geri besleme yapılmıştır. Üretim parametreleri ile birlikte elde edilen ürünlere ait kristal faz tanımlamaları çizelge 7.22'de gösterilmiştir.

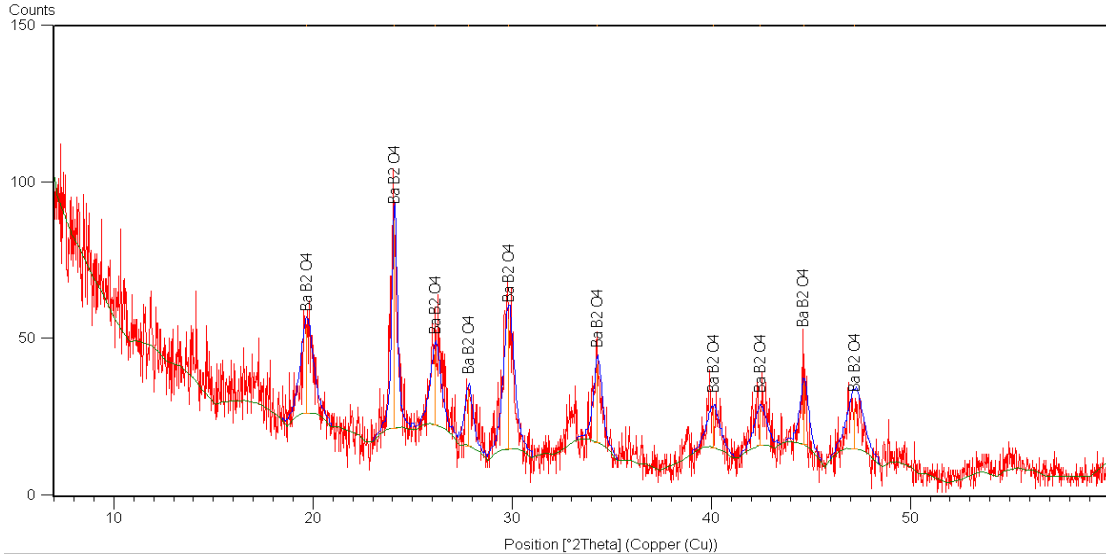
Stokiometrik miktardan 1,5 kat fazla (SMT: BKD - 3:1) alınan SMT ile stokiometrik miktarda alınan $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, baryum metaborat üretmek üzere kurulan sürekli sistemde, süzüntüden reaktöre geri besleme bağlanmadan reaksiyona sokulmuşlardır.

Çizelge 7. 22 Sürekli sistemde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları ve reaksiyon şartları
(BK: SMT)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Sürekli Sistem Geri Beslemesiz Molar Oran 3:1 Reak. Sür. : 5 dk / Reak.Sıc. : 80°C Kris. Sür. : 2 sa / pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Sürekli Sistem % 20 Geri Besleme Molar Oran 3:1 Reak. Sür. : 5 dk / Reak.Sıc. : 80°C Kris. Sür. : 2 sa / pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Sürekli Sistem % 40 Geri Besleme Molar Oran 3:1 Reak. Sür. : 5 dk / Reak.Sıc. : 80°C Kris. Sür. : 2 sa / pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

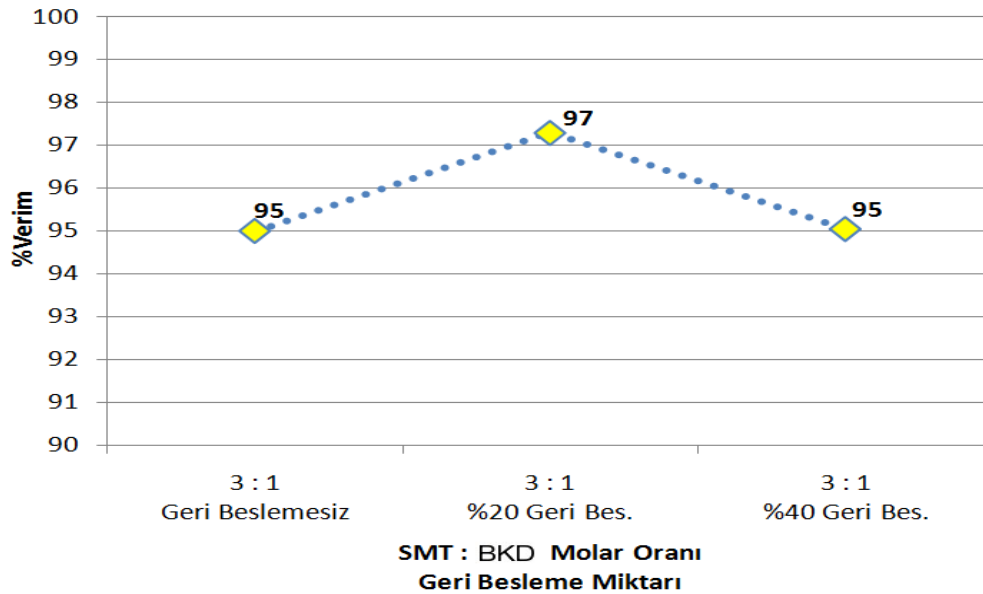
Deneyden elde edilen numunenin XRD paterni şekil 7.114’de gösterilmektedir. XRD analizinde görülen, çökelti içinde mevcut tek kristal fazın 00-035-0181 PDF numaralı BaB₂O₄ olduğudur. İlgili numuneye ait karakteristik pikler 29,8191 ° (%100), 26,0863° (%80) ve 19,6848° (%79) difraksiyon derecelerinde kaydedilmiştir. Sürekli sistemde geri besleme olmadan yapılan baryum metaborat üretiminden elde edilen %95’lik verim, belirlenen reaksiyon şartlarında sistemin uygulanabilir olduğunu göstermektedir (şekil 7.115).

Stokiometrik miktardan 1,5 kat fazla (SMT: BKD - 3:1) alınan SMT ile stokiometrik miktarda alınan BaCl₂.2H₂O, sürekli üretim sisteminde reaktöre %20 ve %40 oranında süzüntüden geri besleme bağlanarak reaksiyona sokulmuştur. Her iki üretimden sırasıyla %97 ve %95’lik verim ile BaB₂O₄ elde edilmiştir (şekil 7.31). Sürekli sistemde üretimin sağlıklı bir şekilde gerçekleştiği, XRD analizlerinde de görülmüş ve 00-035-0181 PDF numaralı BaB₂O₄ kistal faz yapısına ait ilk üç difraksiyon piki her iki üretim içinde sırasıyla 26,4351° (%100), 30,0455° (%90), 19,9239° (%65) ve 29,8269°(%100), 263322°(%87), 19,8482° (%81) 2θ değerlerinde kaydedilmiştir (şekil 7.32 ve şekil 7.33).

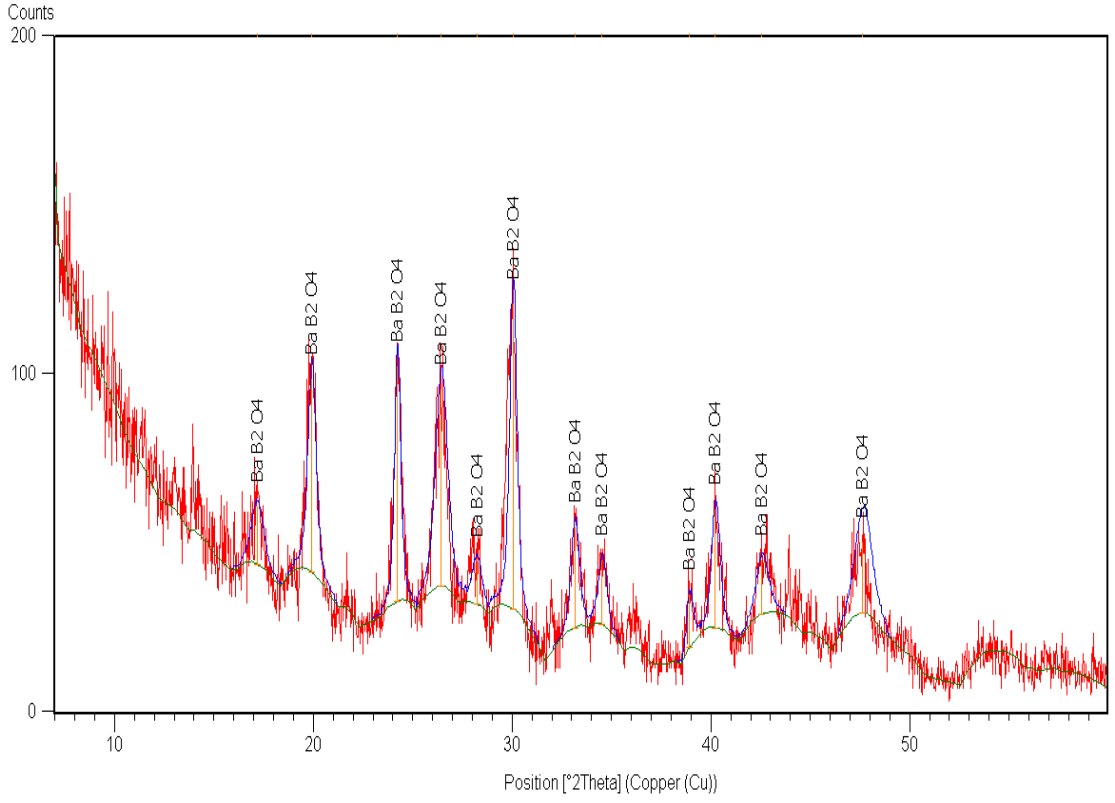


Şekil 7. 114 3:1 molar oranı ile geri beslemesiz sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni (BK: SMT)

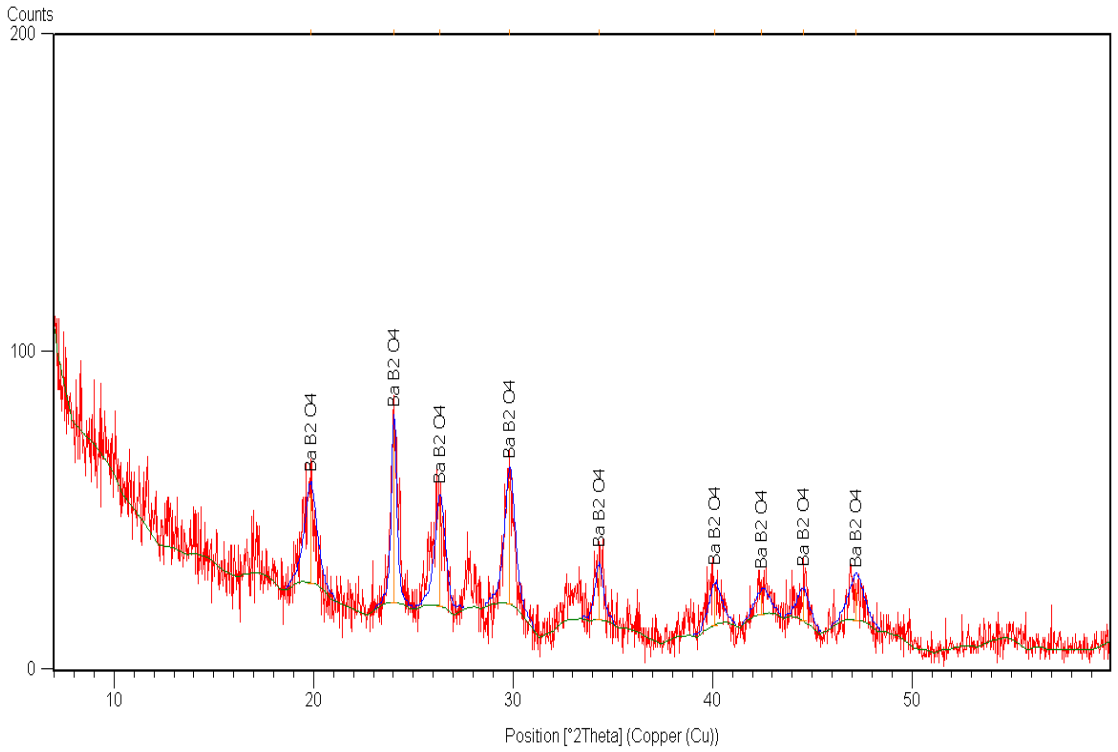
SMT ile gerçekleştirilen sürekli sistem deneylerinde, SMT çözeltisinin karakteristik olarak bazikliğinin yüksek oluşu dolayısıyla pH ayarlamasında az miktarda NaOH kullanılmıştır. Bu nedenle SMT derişimi artmış olmasına rağmen %40'lık geri besleme oranında dahi kristal yapılı ürün elde edilmiştir. Fakat geri döngü miktarındaki artışa paralel olarak, XRD analizlerinde pik şiddetlerinde azalma olduğu gözükmemektedir (Şekil 7.117). Ancak çözeltide birikme eğiliminde olan Na⁺ miktarındaki artışın 3:1 'lik SMT: BKD molar oranında %40'lık geri besleme miktarında dahi tolere edilebilecek seviyede olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 7. 115 SMT kullanılan sürekli sistemde elde edilen ürünün üretim verimleri



Şekil 7. 116 3:1 SMT: BKD molar oranı ile %20 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD patern



Şekil 7. 117 3:1 SMT: BKD molar oranı ile %40 geri beslemeli sürekli sistemde elde edilen ürünün XRD paterni

7.1.3.7 SMT'den Üretilen BaB₂O₄'ün Karakterizasyonu ve β -Formuna Dönüşümü

Eşitlik 6.3'de gösterilmekte olan reaksiyon denklemi kullanılarak, çözelti pH'ı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi, kristallendirme süresi, reaktanların molar oranlarındaki değişimlerin üretim verimi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Yapılmış olan deneylerde kaydedilen en yüksek üretim verimi %97 olmasına rağmen, ekonomik açıdan getirisi daha yüksek olması sebebiyle %86'lık verime ulaşılmış olan reaksiyon parametreleri esas alınmıştır. D156 kodlu deneye ait ilgili reaksiyon parametreleri çizelge 7.23'de gösterilmiştir.

Çizelge 7. 23 D156 kodlu üretimin optimum reaksiyon parametreleri

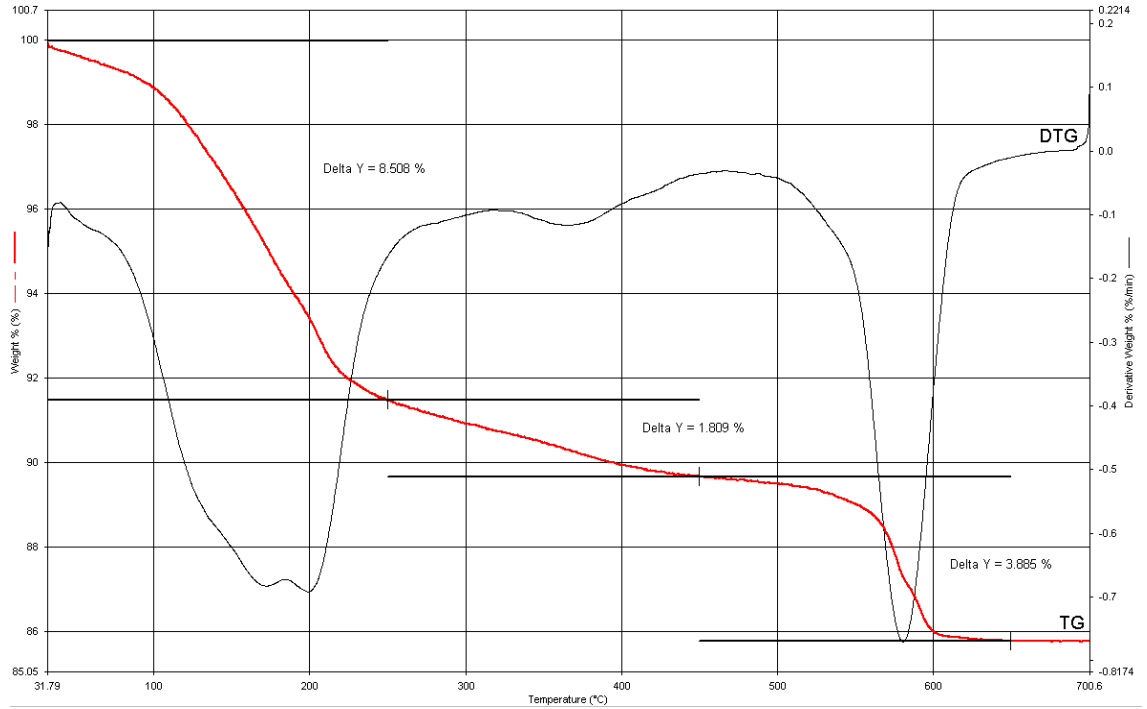
Reaksiyon Sıcaklığı	80° C
Reaksiyon Süresi	5 dakika
SMT: BKD molar oranı	2:1
Ortam pH'sı	13
Kristalizasyon Süresi	2 sa
Üretim Verimi	% 86

Numunelerin termogravimetrik analizleri yapılmış ve kaydedilen datalardan yapıda iki mol su bulunduğu hesaplanmıştır. Örnek olarak, Şekil 7.118'de D156 kodlu üretimden elde edilen numunenin TG ve DTG eğrileri görülmektedir.

18 – 718° C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızıyla platin krozedde gerçekleştirilen analiz sonunda elde edilen TG ve DTG eğrilerinden, iki mol suyun yapıdan kademeli olarak uzaklaştığı belirlenmiştir. 250 °C sıcaklığa kadar % 8,51'lik bir kütle kaybı tespit edilmiştir.

250 – 450 °C aralığında % 1,81'lik kütle kaybının ardından 450 - 650 °C aralığında %3,89'luk bir kütle kaybı olduğu görülmüştür (Şekil 7.118) .

Belirlenen sıcaklıklarda numuneler iki saat boyunca platin krozelerde kalsine edilmişlerdir. Ardından yapılan XRD analizleriyle faz tanımlamaları yapılmıştır (Çizelge 7.24).



Şekil 7. 118 D156 kodlu üretime ait TG/DTG analiz sonucu

Çizelge 7. 24 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D156'nın kristal fazları

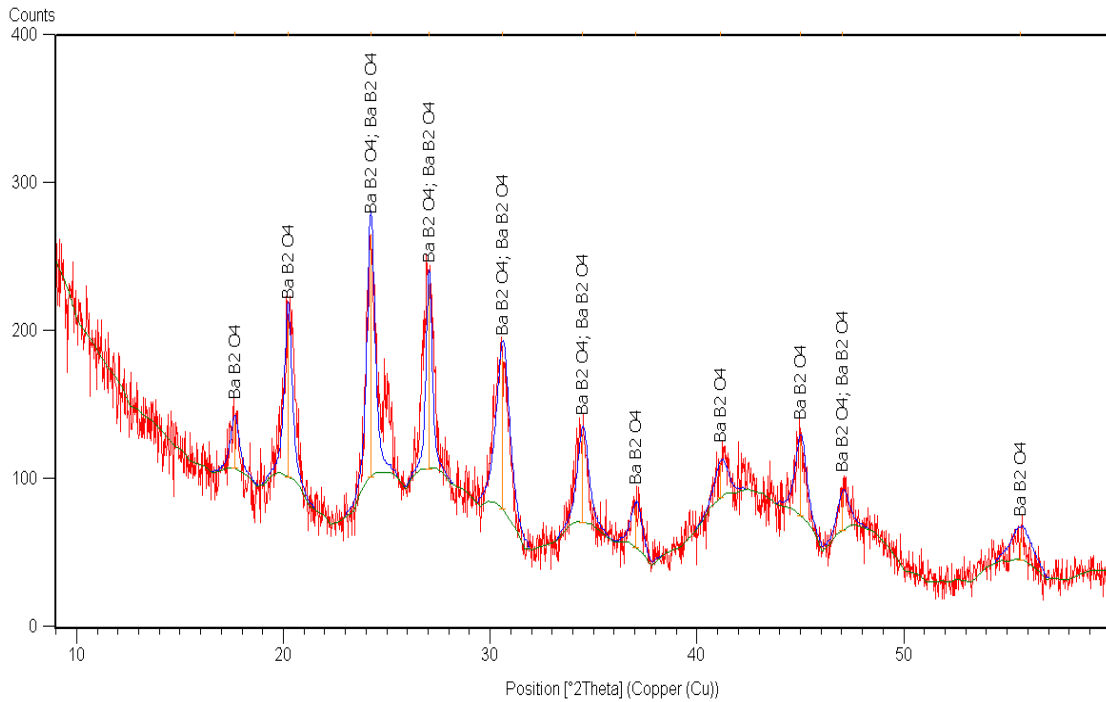
Kalsinasyon Sıcaklığı	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
250 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-015-0862
450 °C	Barium Borate	Ba(B ₂ O ₄)	01-080-1489
650 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-085-0914

Şekil 7.119'da 250 °C' de kalsine edilmiş numunenin XRD paterni görülmektedir. Sıcaklık etkisiyle pik şiddetlerinde artma olmakla birlikte, 00-035-0181 PDF numaralı BaB₂O₄ kristal fazı yanında, 01-071-2184 PDF numaralı, Rombohedral kristal sistemine sahip, R* uzay grubunda şekillenen ve uzay grup numarası 148 olan BaB₂O₄ 'e ait kristal

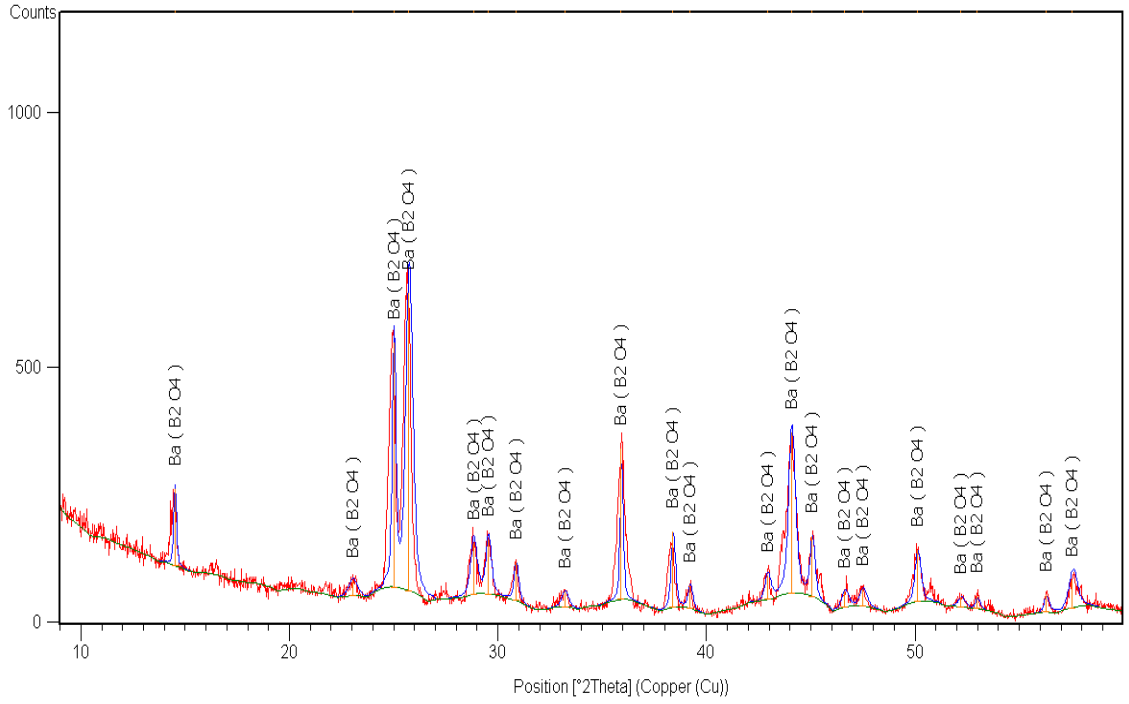
fazı da tespit edilmiştir. Numuneye ait karakteristik pikler $30,6059^\circ$ (%100), $24,2144^\circ$ (%92) ve $20,2182^\circ$ (%59) difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığı 450°C 'ye yükseltildiğinde, yapıdaki tek kristal fazın rombohedral kristal sisteminde şekillenen R3c uzay grubuna dahil ve uzay numarası 161 olan 01-080-1489 PDF numaralı $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.120). 450°C 'de numunenin yapısındaki suyun çok büyük bir kısmının uzaklaşmış olması ile birlikte, rombohedral kristal sistemine geçişin tamamlandığı görülmektedir.

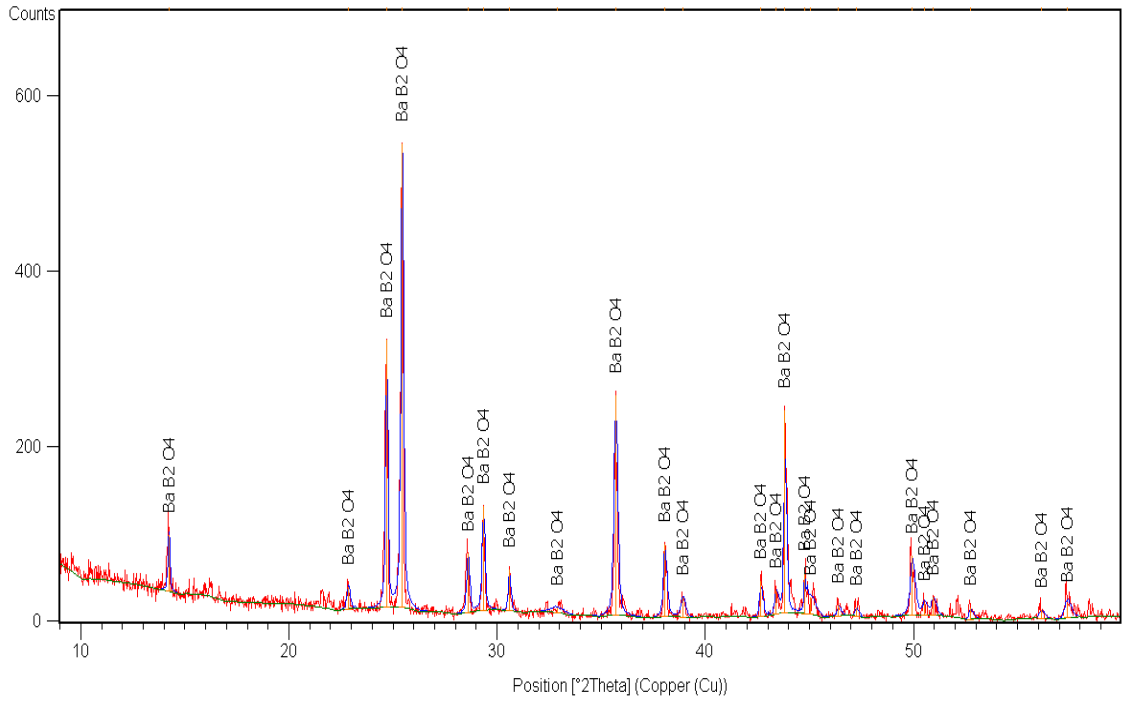
650°C 'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi ile yapıda bulunan kristal suyun tamamen uzaklaşması sağlanmış ve ardından gerçekleştirilen XRD analizi ile numunenin kristal yapısı belirlenmiştir (Şekil 7.121). 650°C 'de kalsine edilen numunenin kristal yapısı rombohedral sistemde şekillenmiştir. Elde edilen ürün $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ olup uzay grubu R3c ve grup numarası 167 olan 01-085-0914 no'lu PDF kartına kayıtlıdır.



Şekil 7. 119 250°C 'de kalsine edilen D156'nin XRD paterni



Şekil 7. 120 450 °C'de kalsine edilen D156'nın XRD paterni



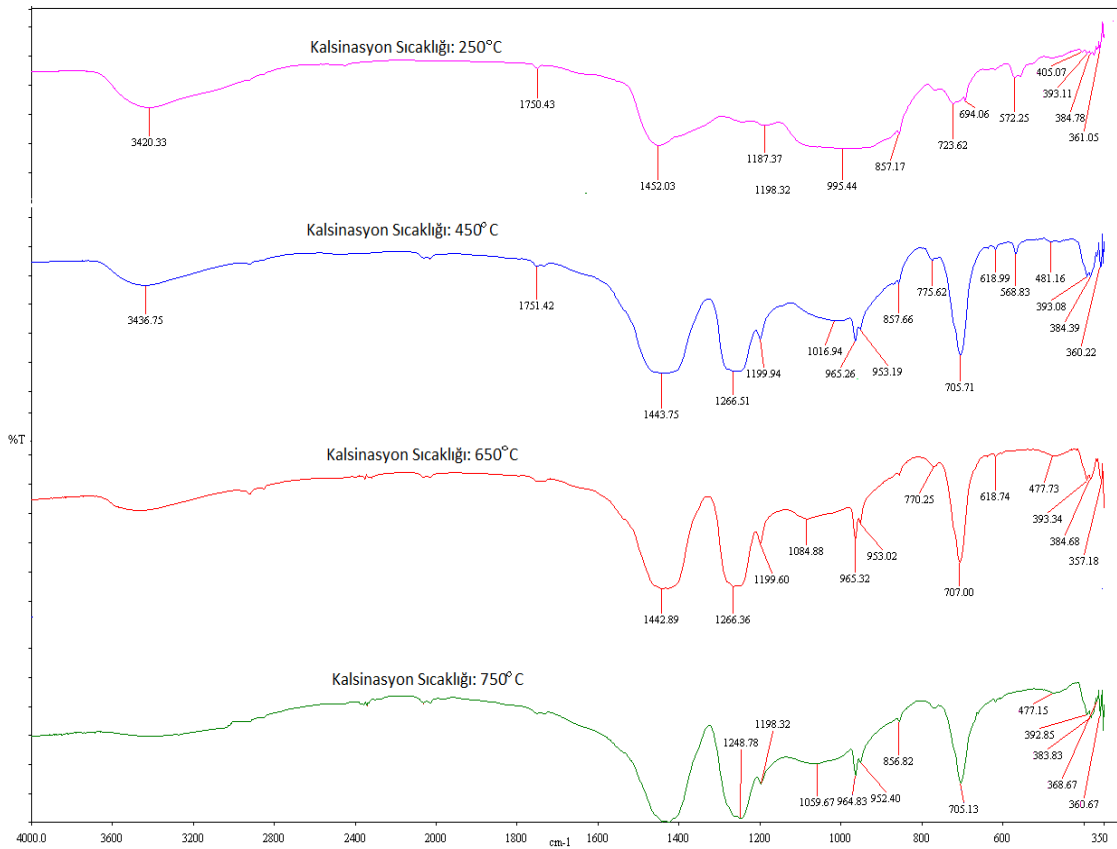
Şekil 7. 121 650 °C'de kalsine edilen D156'nın XRD paterni

650 °C üzerinde sıcaklık etkisi ile ürünün kristal yapısındaki değişikliklerin görülebilmesi amacıyla 750°C'de de kalsinasyon yapılmıştır. Kalsine edilen numune de kaydedilen difraksiyon piklerinin tamamı R3c uzay grubunda, rombohedral kristal sistemi ile şekillenen 01-085-0914 PDF numaralı β -BaB₂O₄ kristal fazına aittir ve ikincil fazlara ait herhangi bir pik tespit edilmemiştir. Numunenin kaydedilen karakteristik pikleri

sırasıyla, 25,4170° (%100), 24,6780° (%63) ve 35,6732° (%44) difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.

Kalsine edilen ürünün kimyasal yapısı ile ilgili karakterizasyonlar FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.122’de görülen FTIR analiz sonucuna göre her üç numune de birbirleriyle yapısal benzerlikler içermektedir. 250 °C ve 450 °C’de kalsine edilmiş numunelerde gözüken 3600 - 3300 cm⁻¹ band bölgesindeki pikler O-H gerilim pikleridir. 250 ve 450°C’de kalsine edilmiş numunede görülen bir diğer pik ise 1700-1600 cm⁻¹ aralığında kaydedilen zayıf bir piktir ve H-O-H bükülmelerine aittir. 250 ve 450 °C’de kalsine edilen numunelerde bahsedilen iki band bölgesinde piklerin olması ve 650 ile 750 °C’lerde kalsine edilen numunelerde bu piklerin ortadan kalkması, termogravimetrik analizlerle uyuşmakta ve yapıdaki suyun 650 °C uzaklaştığını göstermektedir.

1450 – 1300 cm⁻¹ band aralığı içindeki pikler asimetrik B₃-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve kalsinasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olmadan her üç numunede de belirgin pikler kaydedilmiştir.



Şekil 7. 122 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D156 numunesinin FTIR sonucu

1150 – 1000 cm^{-1} aralığında tespit edilmiş pikler asimetric $\text{B}_4\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir.

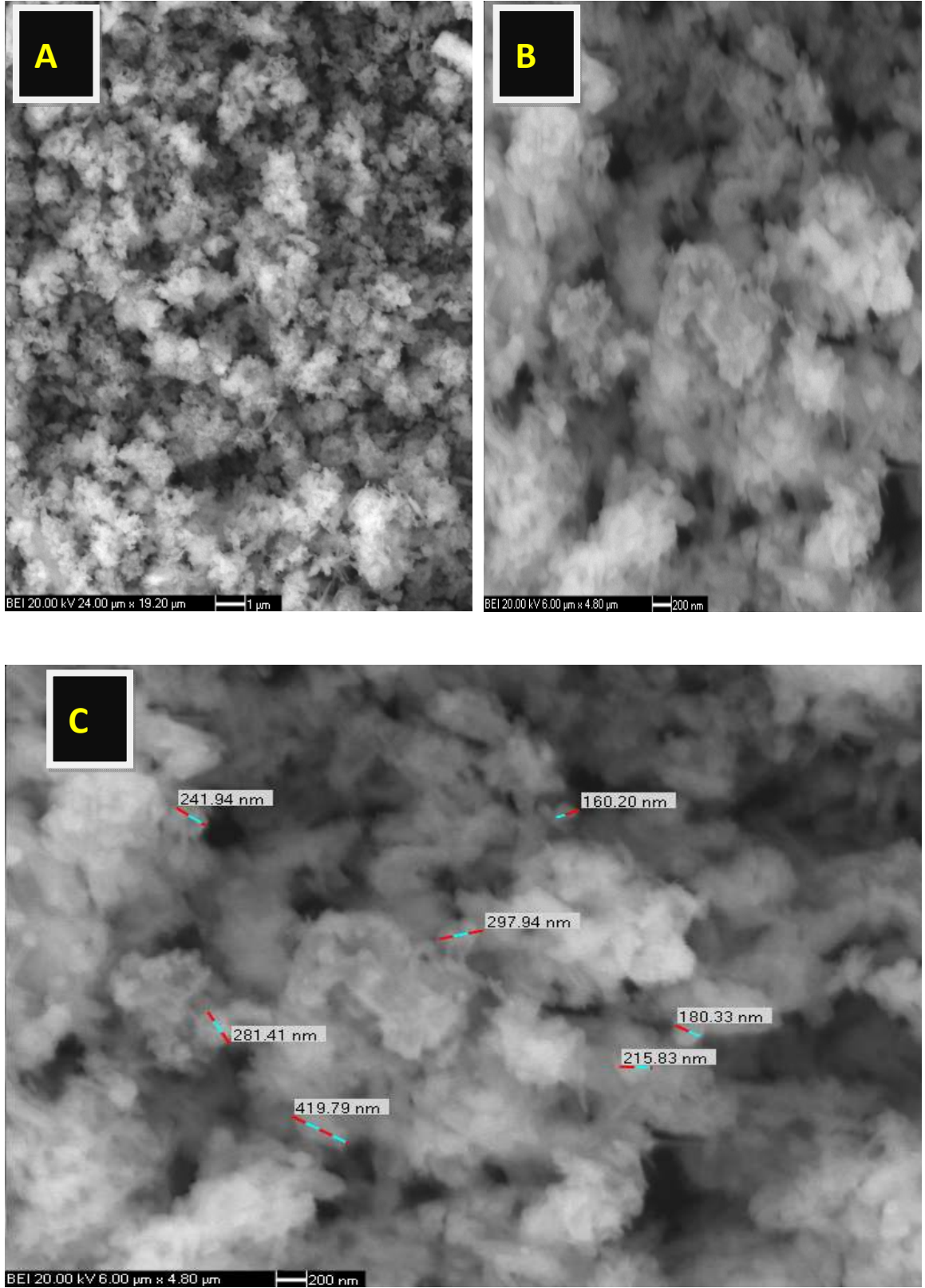
960 – 890 cm^{-1} band aralığında kaydedilmiş olan pikler simetric $\text{B}_3\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir ve 250 °C’de kalsine edilmiş numune hariç diğer tüm kalsinasyon neticelerinde tespit edilmişlerdir.

890 - 740 cm^{-1} arasındaki bölge $\text{B}_4\text{-O}$ simetric gerilimlerinden oluşan pikleri içerir ve bu band aralığındaki pikler kalsine edilen tüm numunelerde çok zayıf olarak ortaya çıkmıştır.

750 – 620 cm^{-1} band aralığı düzlem dışı $\text{B}_3\text{-O}$ bükülmelerini gösterir ki, her dört numunede de bu bölgede pikler kaydedilmiştir. Ancak 250 °C’de kalsine edilen numunede gözlenen pikler oldukça zayıftır. 590 – 510 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen pikler $\text{B}_3\text{-O}$ ve $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerinden kaynaklanmaktadır.

500 – 380 cm^{-1} band aralığında tanımlanan pikler $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerine aittir. Ayrıca 570-460 cm^{-1} bölgesinde ki pikler Ba-O bağlarını göstermektedir. FT-IR analizi neticesinde BaB_2O_4 yapısının oluştuğu görülmektedir.

SMT ve baryum klorür dihidratın reaktan olarak kullanıldığı reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin nano yapıları SEM analizi ile tespit edilmiştir. Şekil 7.123’de 80°C reaksiyon sıcaklığında 5 dakika boyunca ultrasonik ses dalgaları eşliğindeki reaksiyon ardından elde edilen ürünün SEM kayıtları verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, herhangi bir ilave işleme tabi tutulmadan, sadece geliştirilen üretim teknikleriyle nano boyutlu malzeme sentezlendiği görülmektedir.

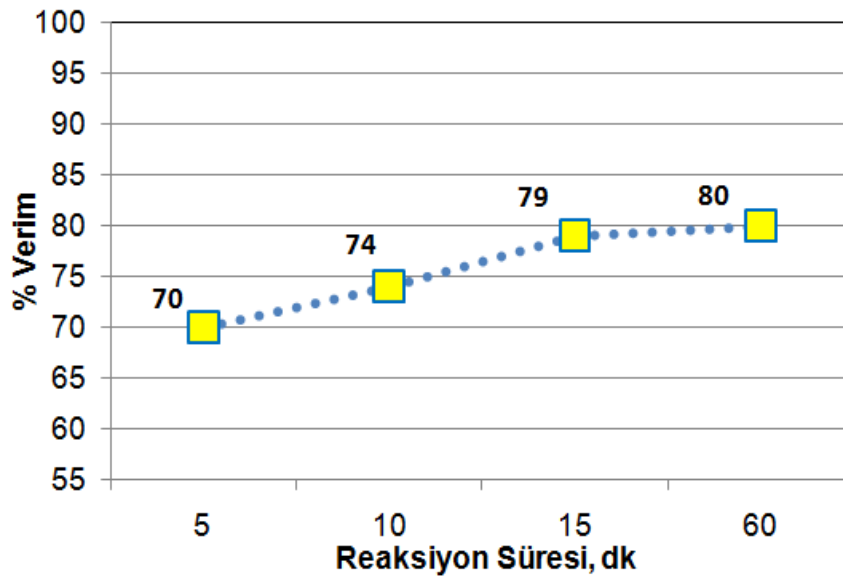


Şekil 7. 123 D156 kodlu numunenin SEM görüntüsü. A x5000 büyütme, B x20000 büyütme ve C x20000 büyütmedeki ölçülendirilmiş görüntüsü.

7.2 Mekanik Karıştırılmalı Çöktürme Metodu ile Baryum Metaborat Üretimi

Borik asit, boraks dekahidrat ve sodyum metaborat tetrahidrat'ın bor kaynağı olarak seçildiği reaksiyonlarda mekanik karıştırılmalı çöktürme metodu ile baryum metaborat'ın üretim veriminin belirlenmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

Bu amaçla öncelikle, eşitlik 6.1'de verilmiş olan reaksiyon denklemi esas alınarak stokiometrik miktarda H_3BO_3 (0,8M H_3BO_3 çözeltisi) ve $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 'nun reaktan olarak kullanıldığı reaksiyonlarda, 80 °C'lik çözelti sıcaklığında 5, 10, 15 ve 60dk'lık reaksiyon sürelerinde deneyler yapılmıştır. Ortam pH'ı NaOH çözeltisi ile pH 13 olacak şekilde ayarlanmış ve reaksiyon ardından çökeltiler kendi çözeltileri içinde 16sa boyunca dinlendirilmişlerdir. Şekil 7.124'de belirtilen reaksiyon şartları altında, reaksiyon süresi ile üretim verimi arasındaki ilişki grafiksel olarak gösterilmiştir.



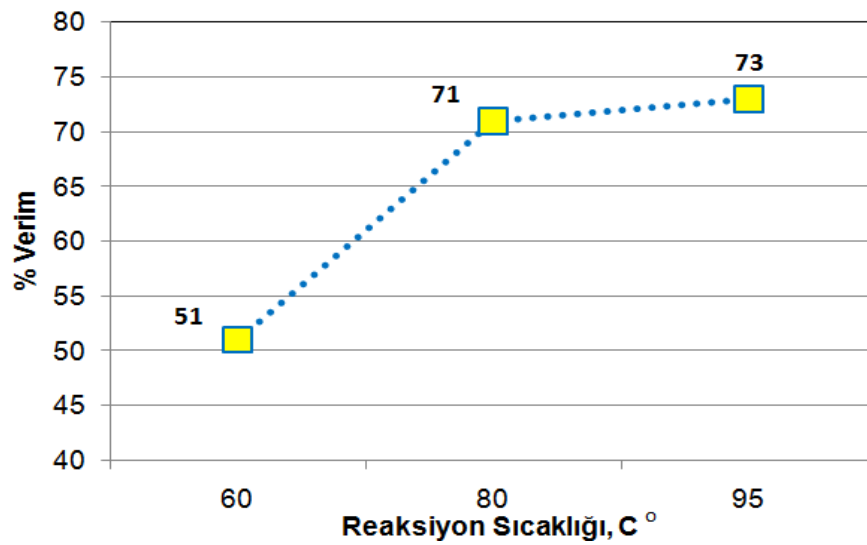
Şekil 7. 124 Reaksiyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: H_3BO_3)

Şekil 7.124'de görüldüğü üzere, en yüksek üretim verimine 15 dk sonunda ulaşılmış, sürenin 60 dakikaya çıkartılması halinde verim değerinde kayda değer bir artış tespit edilememiştir. Ancak 5 dk'lık reaksiyon sonunda %70'lik verim elde edilmiş olması, 5dk'lık reaksiyon süresinin üretim açısından daha tercih edilebilir olduğunu düşündürmektedir. Reaksiyon şartları ve elde edilen ürünlerin kristal yapısına dair özellikler çizelge 7.25'te gösterilmiştir. Elde edilen ürünlerin termogravimetrik analizlerinde, yapıda 2mol su olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 7. 25 Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 10 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 15 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 60 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

Reaksiyon süresinin verim üzerindeki etkisinin belirlenmesinin ardından, reaksiyon sıcaklığındaki değişimin üretim verimini nasıl değiştirdiğinin görülmesi amacıyla, 5dk sürede 60, 80 ve 95 °C'lik reaksiyon sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır. Elde edilen verim değerleri şekil 7.125'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Reaksiyon şartları ve elde edilen ürünlerin kristal yapısına dair tanımlamalar çizelge 7.26'da verilmiştir.

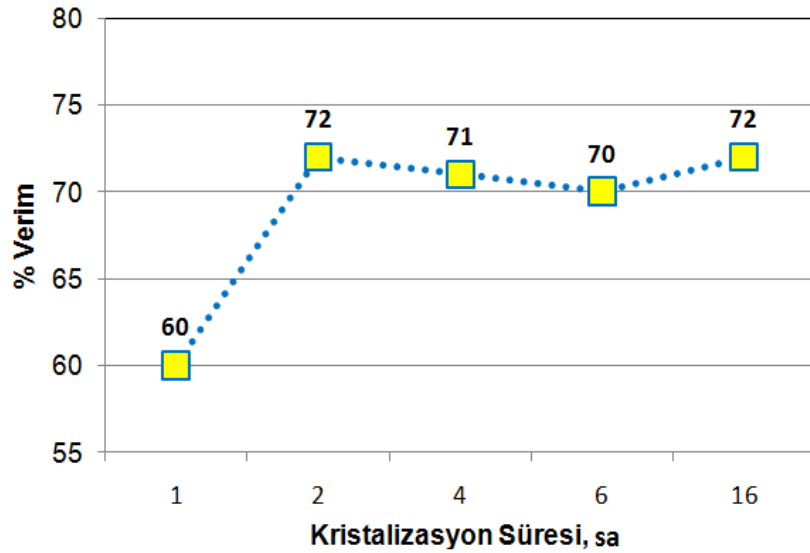


Şekil 7. 125 Reaksiyon sıcaklığı ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: H₃BO₃)

Çizelge 7. 26 Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş ürünlerin kris. fazları(BK:H₃BO₃)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Reak.Sıc. : 60 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak.Sıc. : 80 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak.Sıc. : 95 °C Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 16 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

Kristalizasyon süresinin, üretim verimi üzerindeki etkisinin tespit edilmesi amacıyla yapılan deneylerde, reaksiyon süresi 5dk ve reaksiyon sıcaklığı da 80 °C olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon bitiminde çökeltilerin içinde bulunduğu çözelti, 1, 2, 4, 6, 16sa'lık kristalizasyon sürelerinde oda sıcaklığında bekletilmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 7.126'da görülmektedir.



Şekil 7. 126 Kristalizasyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: H₃BO₃)
Reaksiyon şartları ve elde edilen ürünlerin kristal yapısına dair özellikler çizelge 7.27'de verilmiştir.

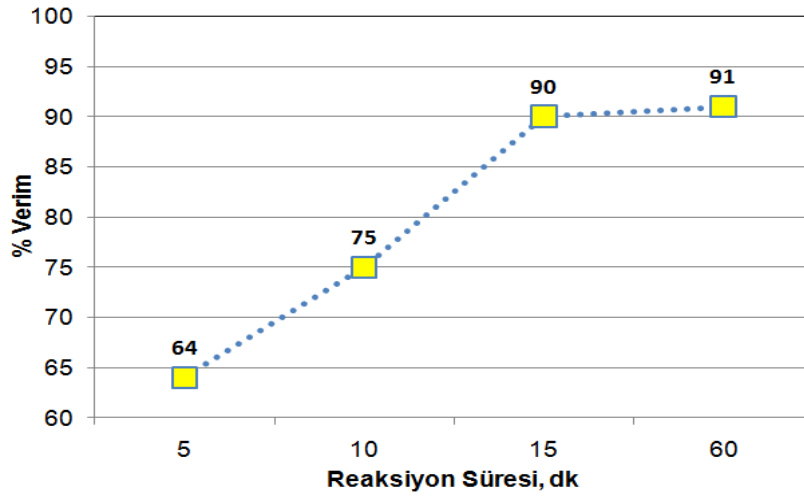
Çizelge 7. 27 Farklı sürelerde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları(BK: H₃BO₃)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Kris. Sür. : 1 sa Reak.Sıc. : 80 °C Reak. Sür. : 5 dk pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 2 sa Reak.Sıc. : 80 °C Reak. Sür. : 5 dk pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 4 sa Reak.Sıc. : 80 °C Reak. Sür. : 5 dk pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 6 sa Reak.Sıc. : 80 °C Reak. Sür. : 5 dk pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 16 sa Reak.Sıc. : 80 °C Reak. Sür. : 5 dk pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

İki saatin üzerindeki kristallendirmelerde, verim açısından çok fazla bir değişiklik yaşanmadığı görülmektedir. Ancak 1 ve 2 sa'lik kristallendirme süreleri arasındaki farkın bu denli yüksek oluşu, 2saate kadar geçen sürede, ilk etepta hızla çöken ürün haricinde, çökme mekanizmasının zaman içinde devam ettiğini göstermektedir.

Boraks dekahidrat'ın (BDH) bor kaynağı olarak seçildiği reaksiyon denkleminde göre (Eşitlik 6.2) stokiometrik oranlarda BaCl₂.2H₂O ve BDH alınarak 0,2M'lık BDH çözeltisi hazırlanmıştır. 80 °C'de reaksiyon süresinin belirlenebilmesi amacıyla 5, 10, 15 ve 60 dk'lık sürelerde deneyler yapılmıştır. Çözelti pH'ı NaOH çözeltisi ile pH 13 olacak şekilde ayarlanmış ve reaksiyon boyunca aynı değerde sabit kalması sağlanmıştır. Reaksiyon ardından çözeltiler 6 saat oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmışlardır. Reaksiyon süresindeki değişime karşı elde edilen üretim verimleri şekil 7.127'te görülmektedir.

Elde edilmiş olan ürünlerin termogravimetrik analizleri sonucunda, $BaB_2O_4 \cdot 2H_2O$ üretildiği belirlenmiştir



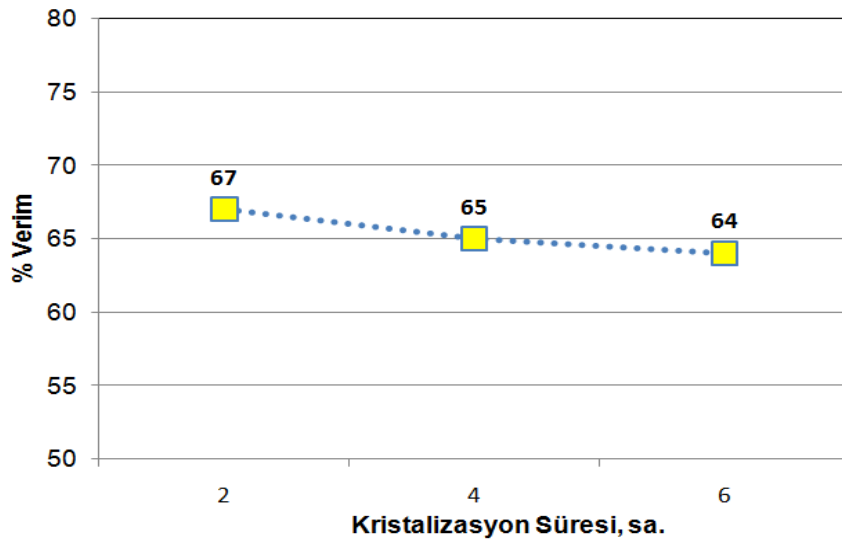
Şekil 7. 127 Reaksiyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: BDH)

80 °C’de 5 dk sonunda %64’lük üretim verine ulaşılmışken reaksiyon süresindeki artışa paralel olarak verim değerinde yükselme gözlenmiş ve 15 dk’lık sürede %90’lık verimle üretim gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin kristal faz tanımlamaları çizelge 7. 28’de verilmiştir.

Çizelge 7. 28 Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş ürünlerin kristal fazları(BK: BDH)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Reak. Sür. : 5 dk Kris. Sür. : 6 sa Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak. Sür. : 10 dk Kris. Sür. : 6 sa Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak. Sür. : 15 dk Kris. Sür. : 6 sa Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak. Sür. : 60 dk Kris. Sür. : 6 sa Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181

Kristalizasyon süresinin optimum noktasının belirlenebilmesi için, 5dk'lık reaksiyon süresi ve 80 °C'lık reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlar ardından, çöken ürün 2, 4 ve 6 saatlik sürelerde kristallenmeye bırakılmış ve ardından çökelek süzülüp yıkanarak üretim verimleri hesaplanmıştır. Kristalizasyon süresinin değişimine bağlı olarak, elde edilen üretim verimleri şekil 7.128'de gösterilmiştir. 2, 4 ve 6 sa.'lik kristalizasyon süreleri arasında verim açısından çok belirgin bir fark görülmemektedir. Ancak en yüksek verim değeri, 2sa.'lik süre sonunda elde edilmiştir. Ürünlere ait kristal faz sonuçları çizelge 7.29 görülmektedir.

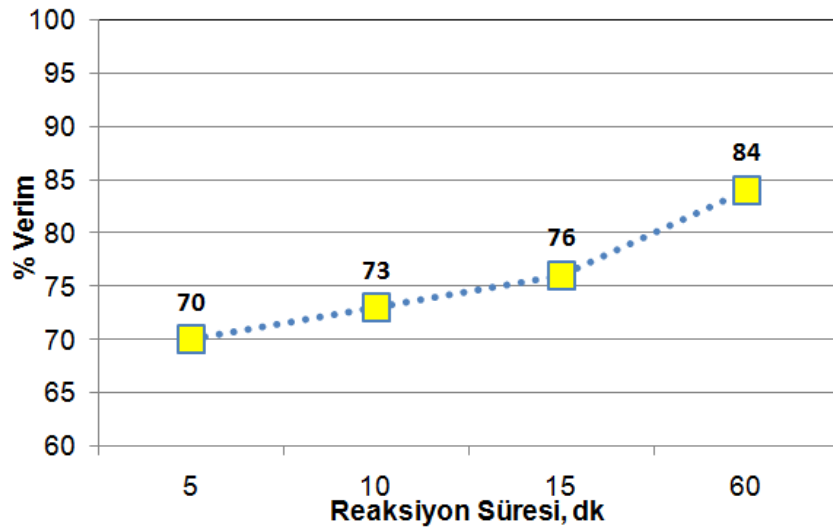


Şekil 7. 128 Kristallenme süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: BDH)

Çizelge 7. 29 Farklı KS'de elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: BDH)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Kris. Sür. : 2 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 4 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Kris. Sür. : 6 sa Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

Eşitlik 6.3'te verilmiş olan reaksiyon denklemi uyarınca, sodyum metaborat tetrahidrat'ın (SMT) 0,8M'lık çözeltisi hazırlanarak, stokiometrik oranda $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona sokulmuştur. Ortam pH'ı NaOH çözeltisi ile pH 13 olacak şekilde ayarlanarak, reaksiyon boyunca aynı değerde kalması sağlanmıştır. 80 °C'lik reaksiyon sıcaklığında optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla 5, 10, 15 ve 60 dk'lık reaksiyon sürelerinde deneyler yapılmıştır. Çözeltiler 2sa, oda sıcaklığında kristallenmeye bırakılmış ardından süzölmüşlerdir. Elde edilen çökelek saf su ile yıkanarak kalıntılardan arındırılmış ve verim hesabı yapılmıştır. Şekil 7.129'da reaksiyon süresindeki değişime karşılık, elde edilen üretim verimleri grafiksel olarak ifade edilmiştir. Numunelerin DTA/TG analizlerinde yapıda 2mol su olduğu görülmüştür.



Şekil 7. 129 Reaksiyon süresi ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: SMT)

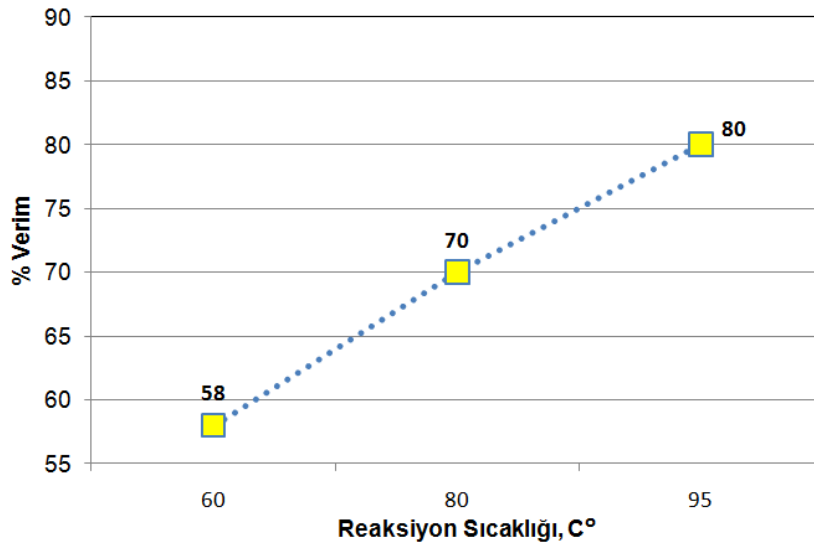
Çizelge 7. 30 Farklı sürelerde elde edilmiş ürünlerin kristal fazları (BK: SMT)

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
Reak. Sür. : 5 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
Reak. Sür. : 10 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181

Çizelge 7. 30 (devam)

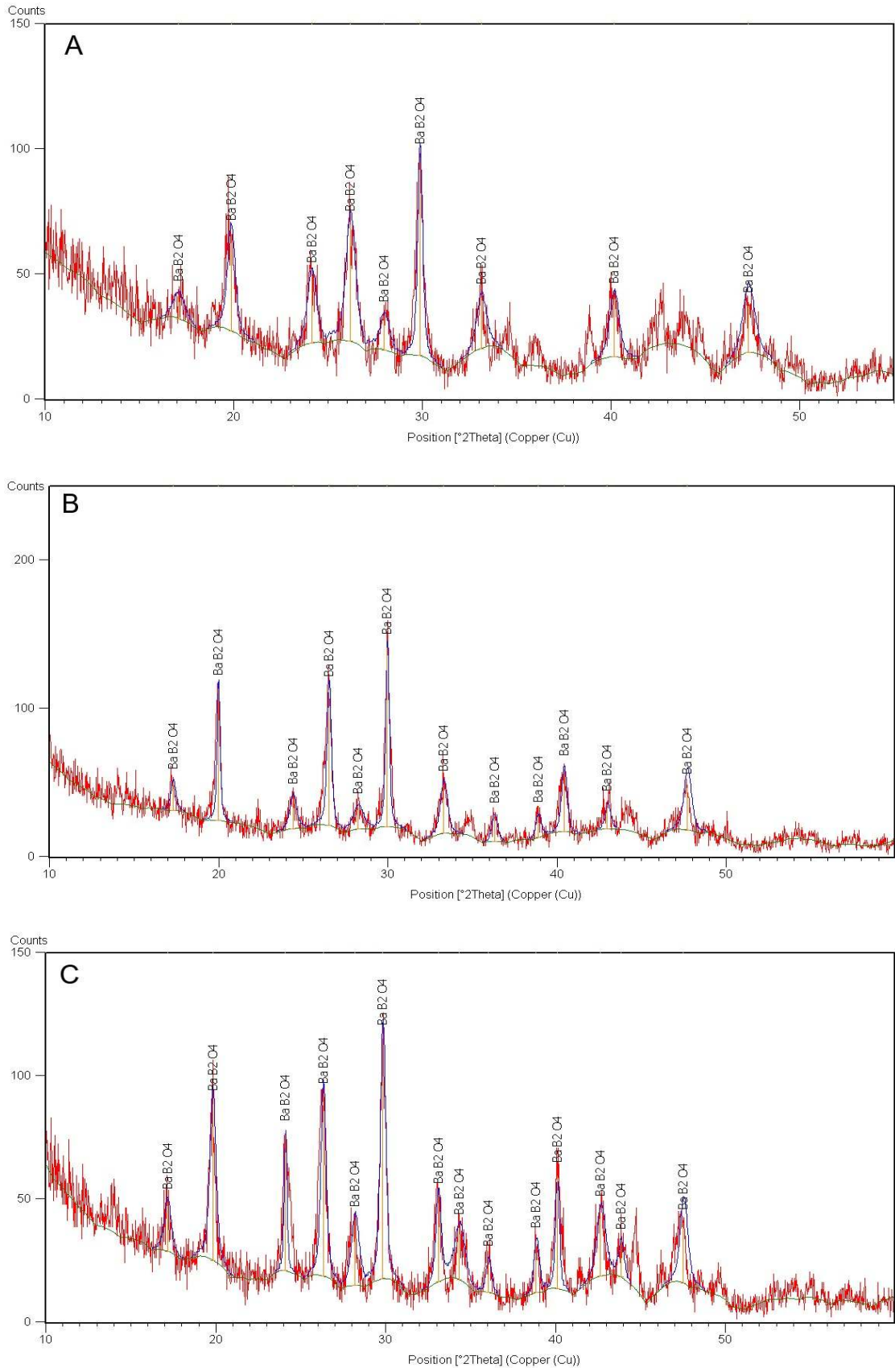
Reak. Sür. : 15 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Reak. Sür. : 60 dk Reak.Sıc. : 80 °C Kris. Sür. : 2 sa pH : 13	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

Reaksiyon süresindeki artışla beraber üretim verimlerinde de bir yükselme gözlenmektedir. Bir saatlik süre sonunda %84'lük verim değerine ulaşılmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri neticesinde, kristal fazlara ait bilgiler çizelge 7.30'da verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki değişim ile üretim verimi arasındaki ilişkinin gözlemlenebilmesi amacıyla 60, 80 ve 95 derece sıcaklıklarda 5dk'lık reaksiyon süresinde deneyler yapılmıştır. Ardından çözeltiler 2sa boyunca kristallenmeye bırakılmışlardır. Elde edilen sonuçlar şekil 7.130'da gösterilmiştir.



Şekil 7. 130 Reaksiyon sıcaklığı ve üretim verimi arasındaki ilişki (BK: SMT)

Elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmış ve tüm numunelerin 00-035-0181 PDF numaralı BaB₂O₄ (Barium Borate) kristal fazı olduğu tespit edilmiştir. Şekil 7.131'de H₃BO₃, BDH ve SMT'ın bor kaynağı olarak kullanıldığı, pH 13değerinde 80 °C reaksiyon sıcaklığında, 5dk reaksiyon süresi ardından 2sa kristallenmeye bırakılarak elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri görülmektedir.



Şekil 7. 131 Mekanik Karıştırma ile 80°C’de 5dk sürede elde edilen ürünlerin XRD paternleri. A-) H₃BO₃’lü üretim, B-) BDH’lı ve C-) SMT’lı üretim.

7.3 Mikrodalga Destekli Yöntem İle Baryum Metaborat Üretimi

7.3.1 Mikrodalga Destekli Yöntem ile H₃BO₃'den Baryum Metaborat Üretimi

Baryum Metaboratın mikrodalga üretim yöntemi kullanılarak elde edilmesi amacıyla eşitlik 7.1'de ifade edilen reaksiyon mekanizmasına göre bor kaynağı olarak borik asit seçilmiş ve stokiometrik oranlarda baryum klorür dihidrat ile karıştırılarak mikrodalga sentezi için hazır hale getirilmiştir. Ayrıca ortam pH'sının baryum metaborat oluşumuna uygun hale getirilmesi amacıyla hazırlanmış olan NaOH çözeltisi ile birlikte karışımı nemlendirmek ve homojen reaksiyon ortamı oluşturmak için gerekli miktarda saf su, reaksiyon başlamadan hemen önce reaktöre ilave edilmiştir.

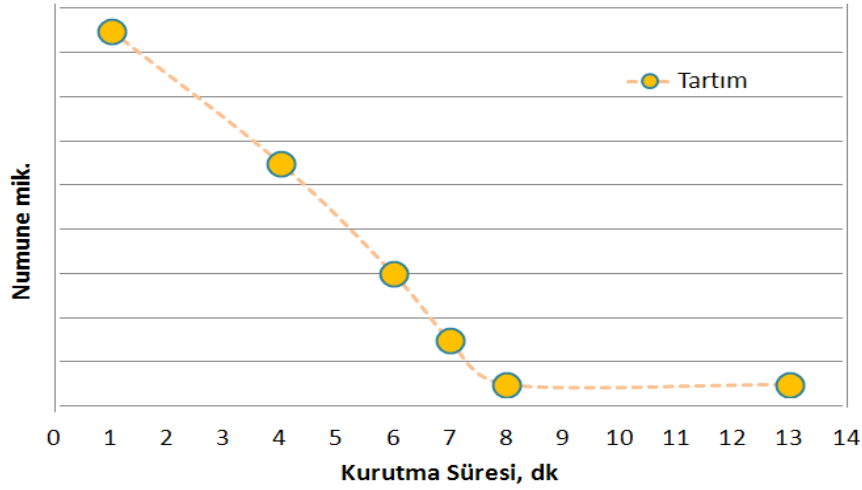


Mikrodalga yöntemi kullanılarak yapılan üretimlerde 270W, 360W ve 600W'lık farklı güç seviyelerinde çalışılmış ve her bir güç seviyesi için çeşitli reaksiyon süreleri seçilmiştir. Mikrodalga güç ve reaksiyon süresinin üretim verimi üzerindeki etkileri gözlemlenerek verim açısından en uygun süre ve güç belirlenmiştir.

Bu amaçla, 270W ve 360W'lık mikrodalga güç seviyelerinde 1, 2, 3, 4 ve 5dk'lık reaksiyon sürelerinde çalışılmış, 600W'lık güçte sadece 1, 2 ve 3dk'lık reaksiyon süreleri seçilmiştir. Böylelikle numunelerin artan güç seviyesi ve süre sebebiyle zarar görmeleri engellenmiştir.

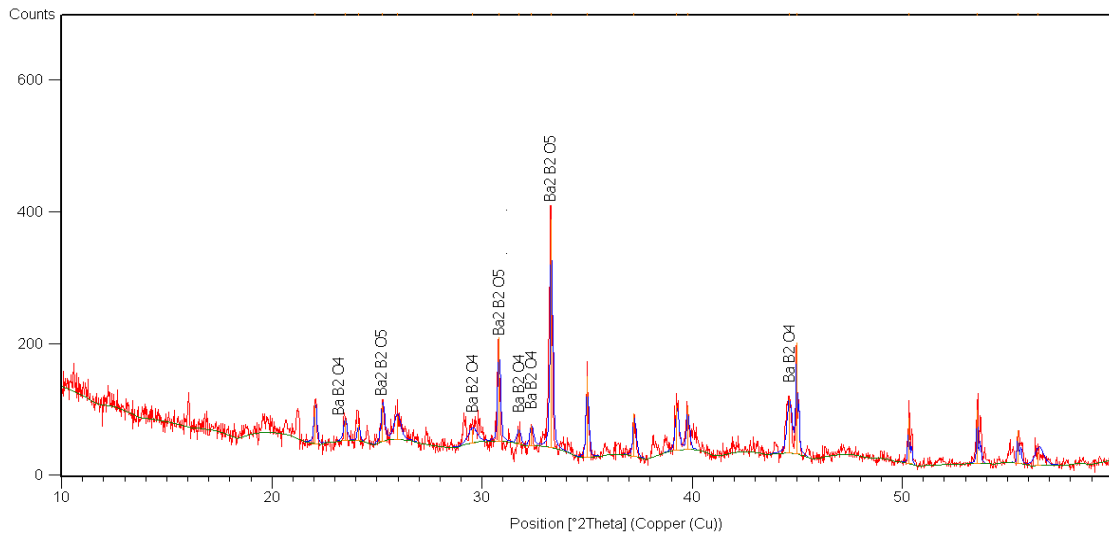
Reaksiyonların ardından elde edilen numuneler, saf su ile yıkanarak bünyelerinde olması muhtemel kalıntılardan arındırılmış ve ardından konvensiyonel ısıtıcı kullanılmadan, yine mikrodalga yöntem tercih edilerek 360W'da kurutulmuşlardır.

Optimum kurutma zamanının belirlenmesinde, numunenin sabit tartıma geldiği nokta esas alınmıştır. Şekil 7.132'de grafiksel olarak gösterilen kurutma eğrisinde, her bir kurutma zamanının ardından numuneler desikatöre alınarak soğuması beklenmiş ve ardından tartılarak elde edilen veriler grafiğe geçilmiştir. Yıkayıp kurumaya alınan tüm numunelerin 8 dk sonunda sabit tartıma geldiği tespit edilmiş olduğundan, borik asit ile baryum metaborat üretim yönteminde saflaştırmak amacı ile yıkanan numunelerin kurutma süresi 8 dk olarak belirlenmiştir.

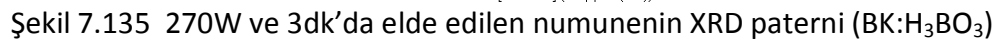
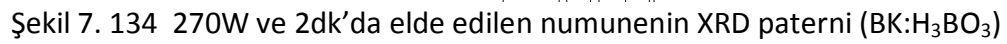


Şekil 7. 132 Mikrodalga reak. sonrası yıkanan numunenin kurutma eğrisi (BK:H₃BO₃)

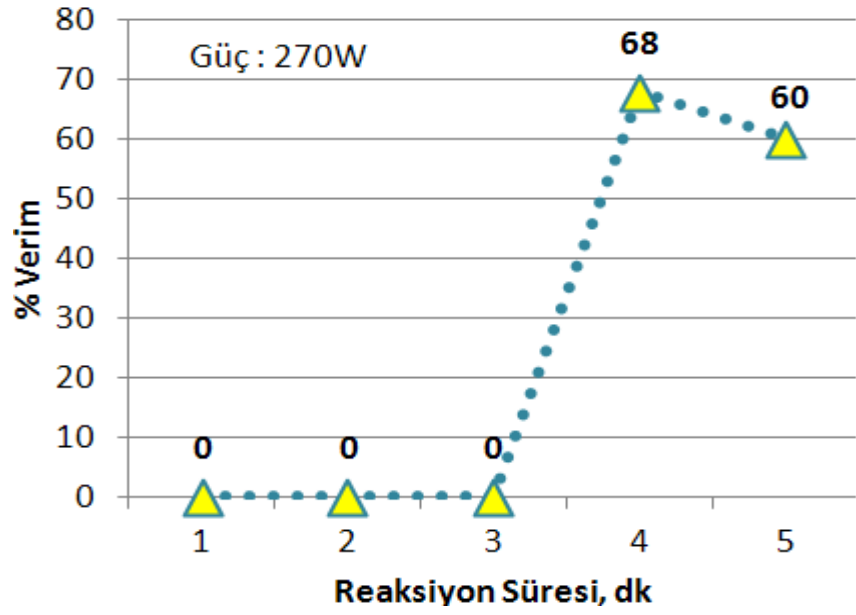
270W'lık mikrodalga güç seviyesinde, 1, 2 ve 3dk'lık reaksiyon süreleri ardından elde edilen ürünlerin XRD analizleri incelendiğinde, baryum metaborat oluşumunun başladığı ancak kristal faz dönüşümünün çok zayıf olduğu görülmektedir (Şekil 7.133, 7.134, 7.135). Bu nedenle 270W güç seviyesinde 1,2 ve 3dk'lık reaksiyon süresinin üretim açısından elverişli olmadığı yapılan XRD analiz neticelerinden anlaşılmaktadır. Tespit edilen pikler oldukça düşük şiddetlidir ki, bu da reaksiyonun belirlenen şartlarda tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Deneylerden elde edilen sonuçlar ile üretim verimleri hesaplanmış ve şekil 7.136'de grafiksel olarak gösterilmiştir. 4 ve 5 dk'lık reaksiyon sürelerinin ardından elde edilen ürünlerin XRD paternlerinde kristal faz dönüşümünün istenilen düzeye eriştiği görülmüştür (Şekil 7.137, 7.138). Elde edilen numunelere ait kristal faz sonuçları çizelge 7. 31'de gösterilmektedir



Şekil 7. 133 270W ve 1dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H₃BO₃)



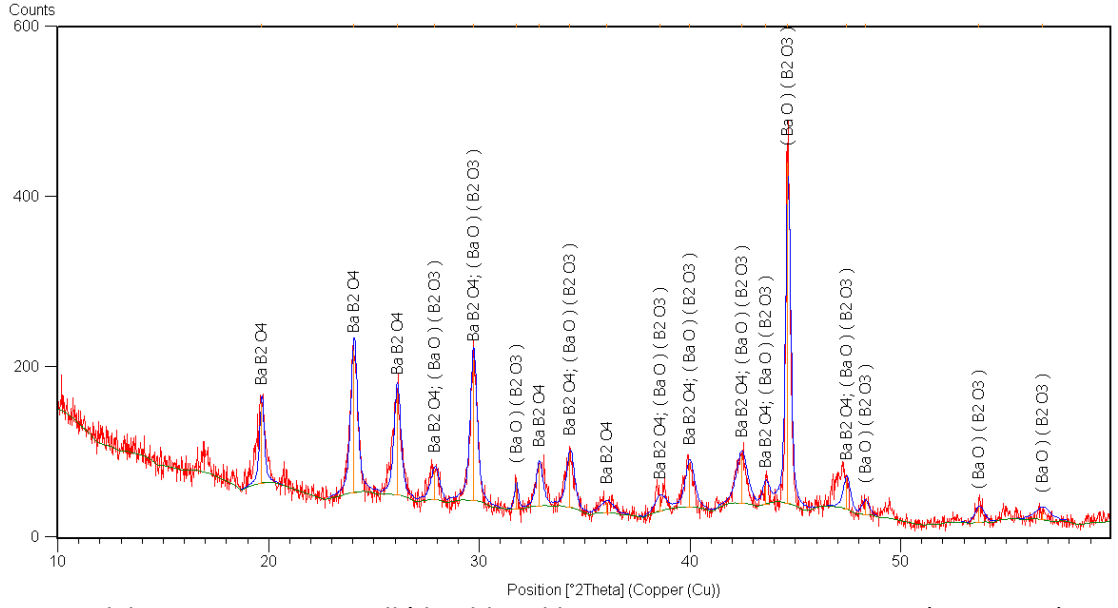
174



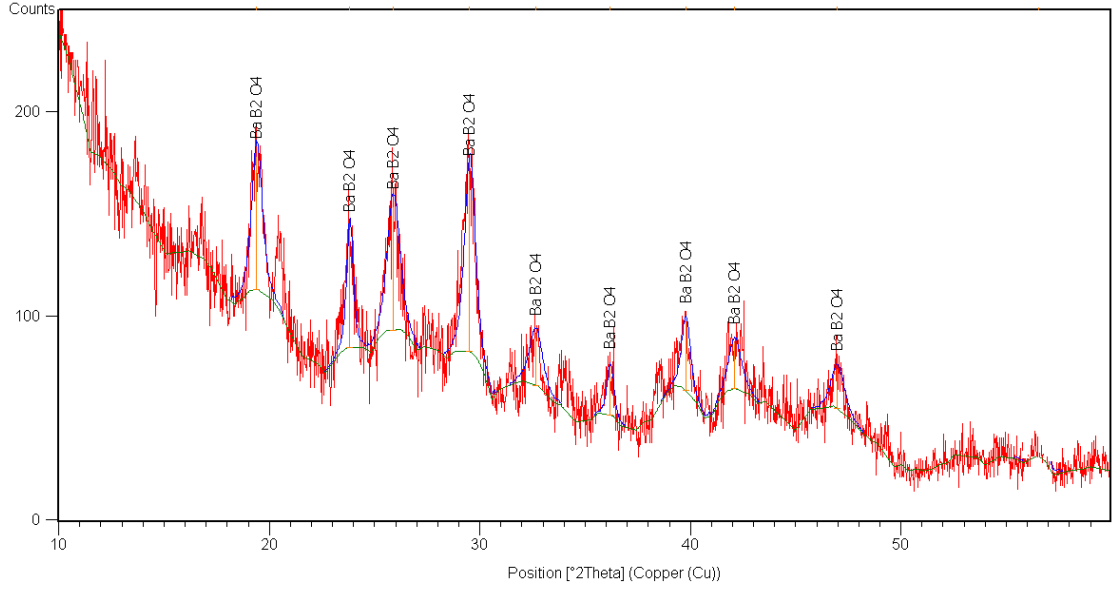
Şekil7. 136 270W'lık güçte reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK:H₃BO₃)

Çizelge 7.31 270W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları

Bor Kaynağı / Reaksiyon Süresi	Kristal Faz	Kimyasal Formül	PDF No
Borik Asit / 1 dk.	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-024-0086
		BaB ₂ O ₄	00-035-0181
		BaB ₂ O ₄	00-038-0722
		Ba ₂ B ₂ O ₅	00-024-0087
Borik Asit / 2 dk.	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-038-0722
		Ba ₂ B ₂ O ₅	00-024-0087
		BaO B ₂ O ₃	00-006-0224
Borik Asit / 3 dk.	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-080-1489
		BaB ₄ O ₇	00-015-0860
		Ba ₄ B ₂ O ₇	00-024-0084
Borik Asit / 4 dk.	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ (BaO)(B ₂ O ₃)	00-035-0181 01-071-2184
Borik Asit / 5 dk.	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

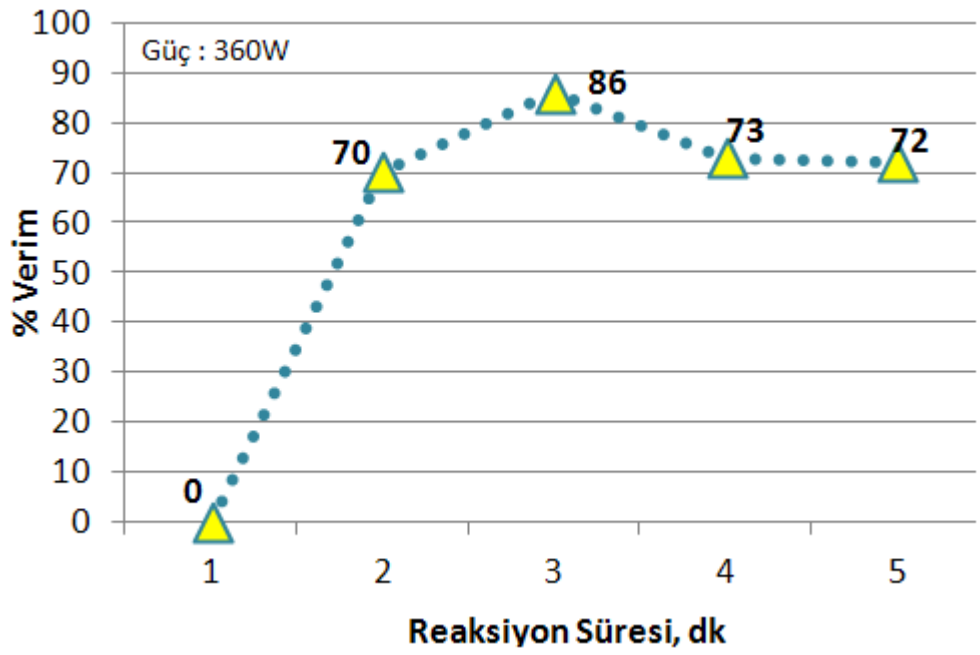


Şekil 7. 137 270W ve 4dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H₃BO₃)



Şekil 7. 138 270W ve 5dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H₃BO₃)

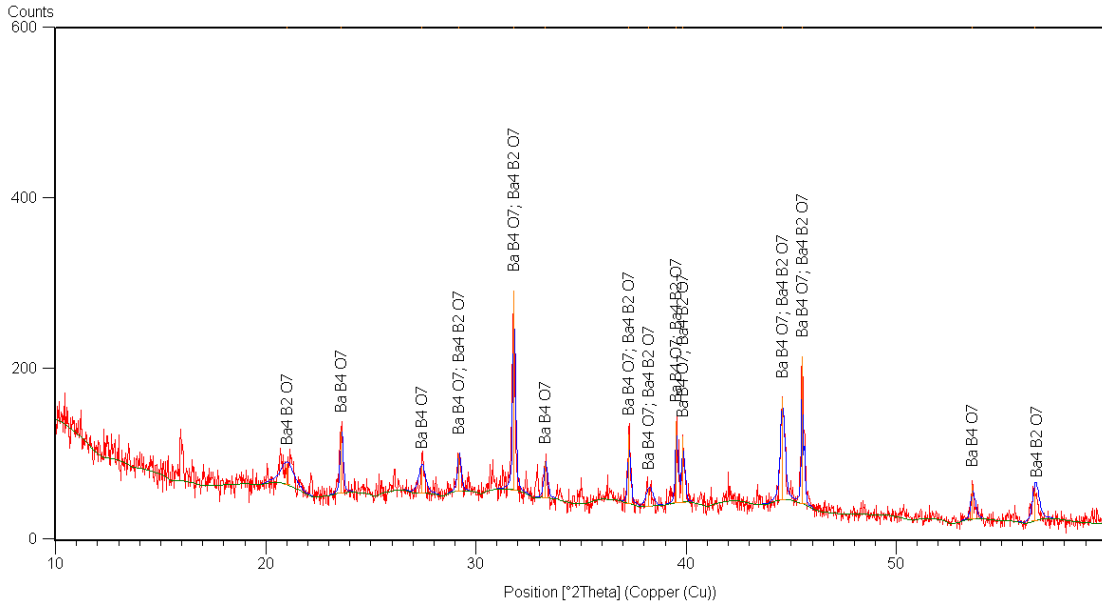
360W'lık mikrodalga güç seviyesinde 1, 2, 3, 4 ve 5dk'lık reaksiyon sürelerinde elde edilen numunelere ait kristal faz sonuçları çizelge 7.32'de verilmiştir. Şekil 7.139'da görüldüğü gibi, 360W'lık güç seviyesinde 1dk'lık reaksiyon zamanında verim değeri sıfır kabul edilmesinin nedeni, farklı kristal fazda ürünlerin oluşmasıdır (şekil7.140) . Ancak artan reaksiyon zamanına paralel olarak verim değerlerinde artış gözlenmiş ve en yüksek seviyeye 3dk'lık sürede ulaşmıştır. 3dk'dan sonra sürenin artması verimde bir miktar düşüşe sebep olmuştur (Şekil 7.135). 360W mikrodalga güç seviyesinde 3dk'lık reaksiyon sonunda elde edilen ürünün XRD paterni şekil 141'de gösterilmektedir.



Şekil7. 139 360W'lık güçte reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK:H₃BO₃)

Çizelge 7. 32 360W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları

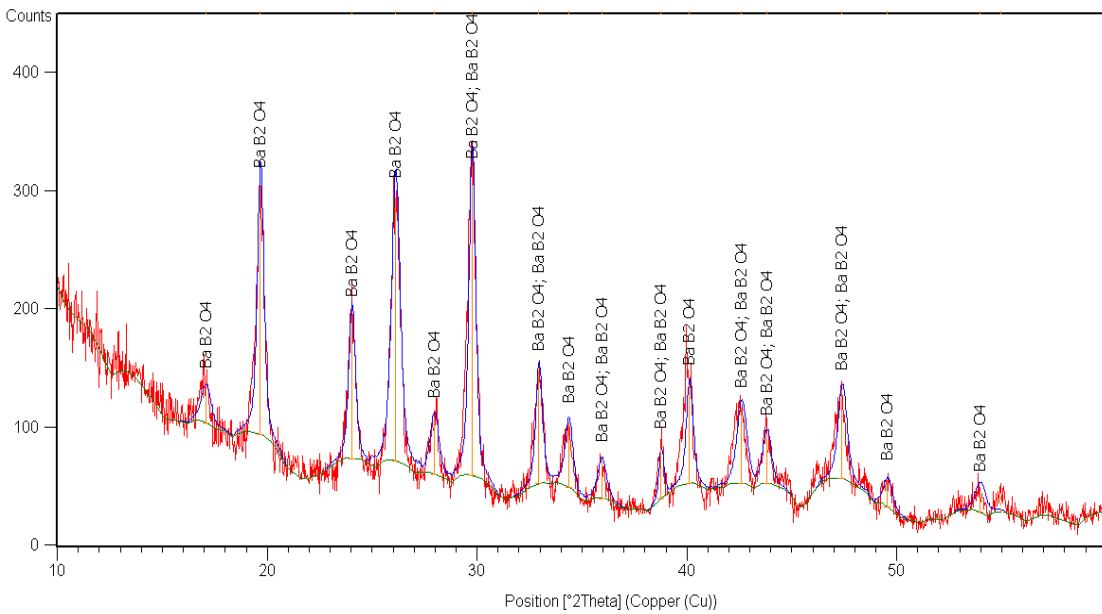
Bor Kaynağı / Reaksiyon Süresi	Kristal Faz	Kimyasal Formül	PDF No
Borik Asit / 1 dk	Barium Borate	BaB ₄ O ₇ Ba ₄ B ₂ O ₇	01-073-1333 00-024-0084
Borik Asit / 2 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄ (BaO)(B ₂ O ₃) (BaO)(B ₂ O ₃)	00-035-0181 00-015-0862 00-006-0224 01-071-2184
Borik Asit / 3 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 01-085-0914
Borik Asit / 4 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄ (BaO)(B ₂ O ₃) BaB ₂ O ₄ (BaO)(B ₂ O ₃)	00-035-0181 00-015-0862 01-071-2184 00-024-0086 00-006-0224
Borik Asit / 5 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-015-0862 00-024-0086



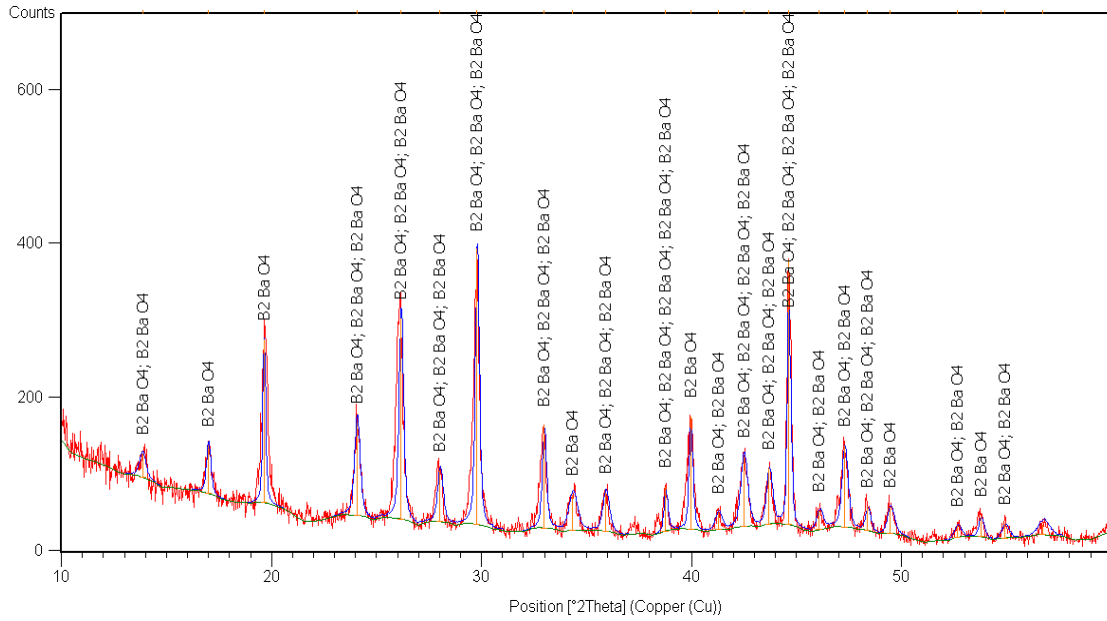
Şekil7. 140 360W ve 1dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H₃BO₃)

Şekil 7.141'de XRD paterni verilen numuneye ait karakteristik pikler sırasıyla 26,1183° (%100), 29,7463° (%87) ve 19,6678° (%70) 2θ derecelerinde kaydedilmiştir.

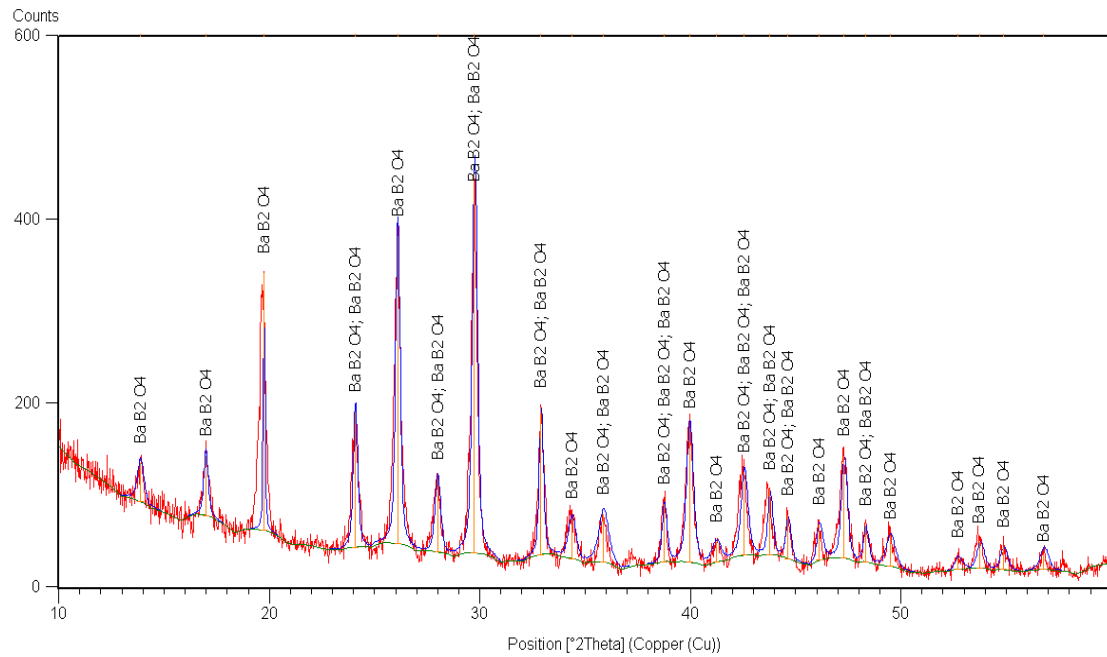
3dk'lık reaksiyon süresinin artırılmasıyla birlikte yaşanan kısmi verim düşüşü yanında XRD analizlerinde tespit edilen pik sayılarında artma gözlenmiştir. Genel anlamda artan reaksiyon süresine bağlı olarak mikrodalga enerjisi ile daha fazla etkileşim sağlanması, ürünlerin kristal yapısının daha belirgin hale gelmesine neden olmuştur. 360W'lık güç seviyesinde 4 ve 5dk reaksiyon sürelerinde elde edilmiş ürünlere ait olan XRD paternleri, sırasıyla şekil 7.142 ve 7.143'de gösterilmektedir.



Şekil7. 141 360W ve 3dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H₃BO₃)



Şekil7. 142 360W ve 4 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H₃BO₃)



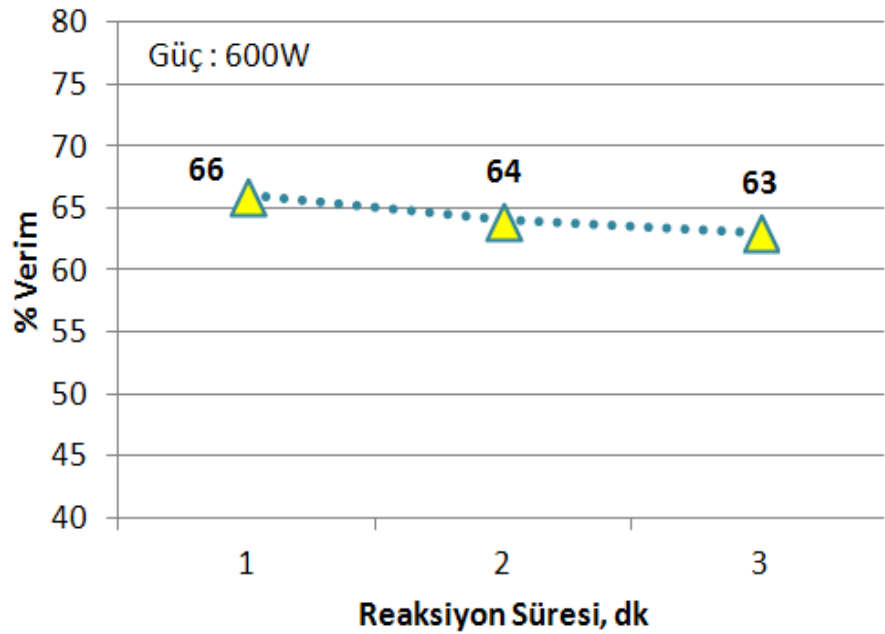
Şekil 7. 143 360W ve 5 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H₃BO₃)

600W'lık mikrodalga güç seviyesinde 1, 2 ve 3dk'lık reaksiyon sürelerinde üretilen numunelere olan ait kristal faz sonuçları çizelge 7.33'de görülmektedir. Şekil 7.144 'de 600W'lık mikrodalga güçte, reaksiyon süresine karşı verimdeki değişimi gösteren grafik verilmiştir. Numunelere ait XRD paternleri incelendiğinde, faz dönüşümünün istenen düzeyde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ancak 600W'lık mikrodalga güç seviyesinde artan reaksiyon süreleri ile birlikte, kaydedilen pik şiddetlerinde ve tespit edilen pik sayılarında azalma olduğu görülmektedir.

1, 2 ve 3dk'lık reaksiyon sürelerinde elde edilmiş ürünlere ait XRD paternleri sırasıyla şekil 7.145, 7.146 ve 7.147'de görülmektedir.

Çizelge 7. 33 600W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları

Bor Kaynağı / Reaksiyon Süresi	Kristal Faz	Kimyasal Formül	PDF No
Borik Asit / 1 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-015-0862 01-085-0914 00-006-0220
Borik Asit / 2 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
Borik Asit / 3 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181

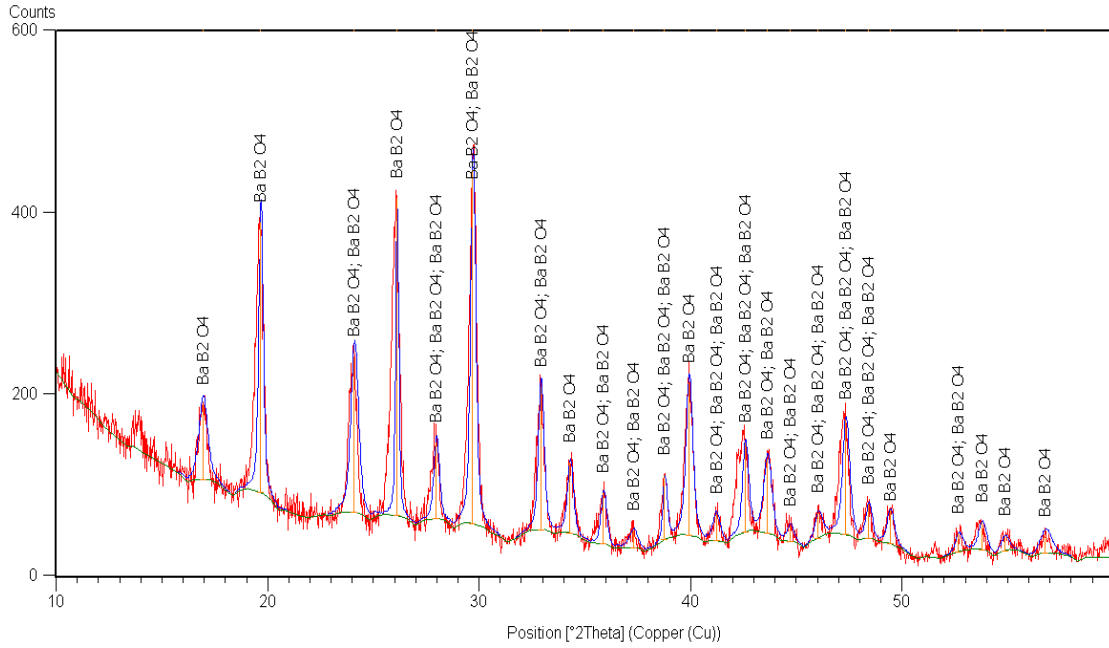


Şekil7. 144 600W güçte reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK:H₃BO₃)

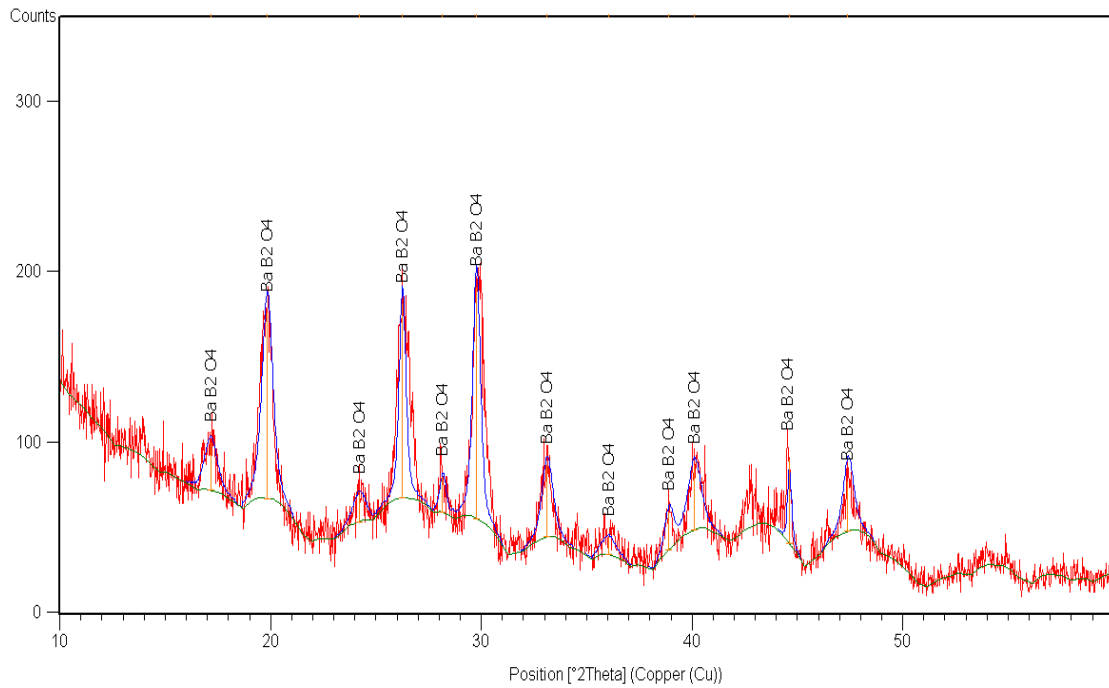
Şekil 13'te verilen grafik incelendiğinde, 600W'lık mikrodalga güç seviyesinde, 1, 2 ve 3dk'lık reaksiyon sürelerinde ulaşılan verimlerin birbirine çok yakın olduğu ancak azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir. 600W'lık güç seviyesinde ulaşılan en yüksek

verim değeri %66'dır ve 1dk reaksiyon süresinde kaydedilmiştir. Elde edilen verimler karşılaştırıldığında 600W'lık güç seviyesinin belirlenen sürelerde, hedeflenen yüksek verim değerine ulaşmada uygun olmadığı anlaşılmıştır.

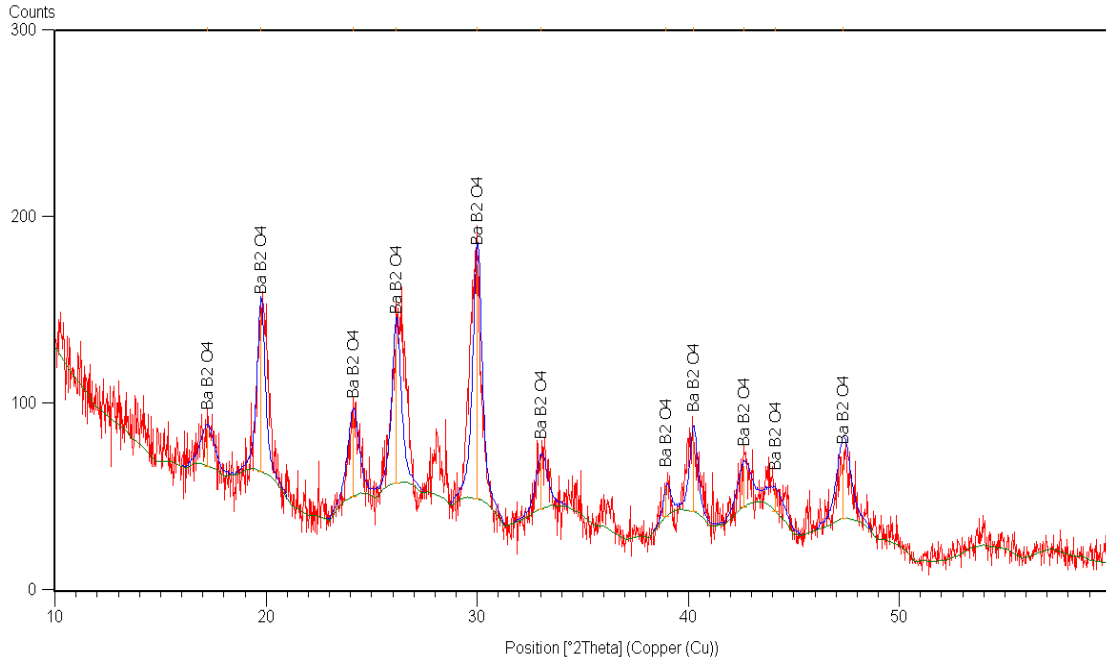
XRD analiz neticeleri incelendiğinde, artan reaksiyon süresine bağlı olarak 600W'lık gücün elde edilen ürünün kristal yapısı üzerinde olumsuz etki gösterebileceği düşünülmüş, bu güç seviyesinde 3dk'lık reaksiyon süresinin üzerine çıkılmamıştır.



Şekil7. 145 600W ve 1 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H₃BO₃)



Şekil 7. 146 600W ve 2 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H₃BO₃)



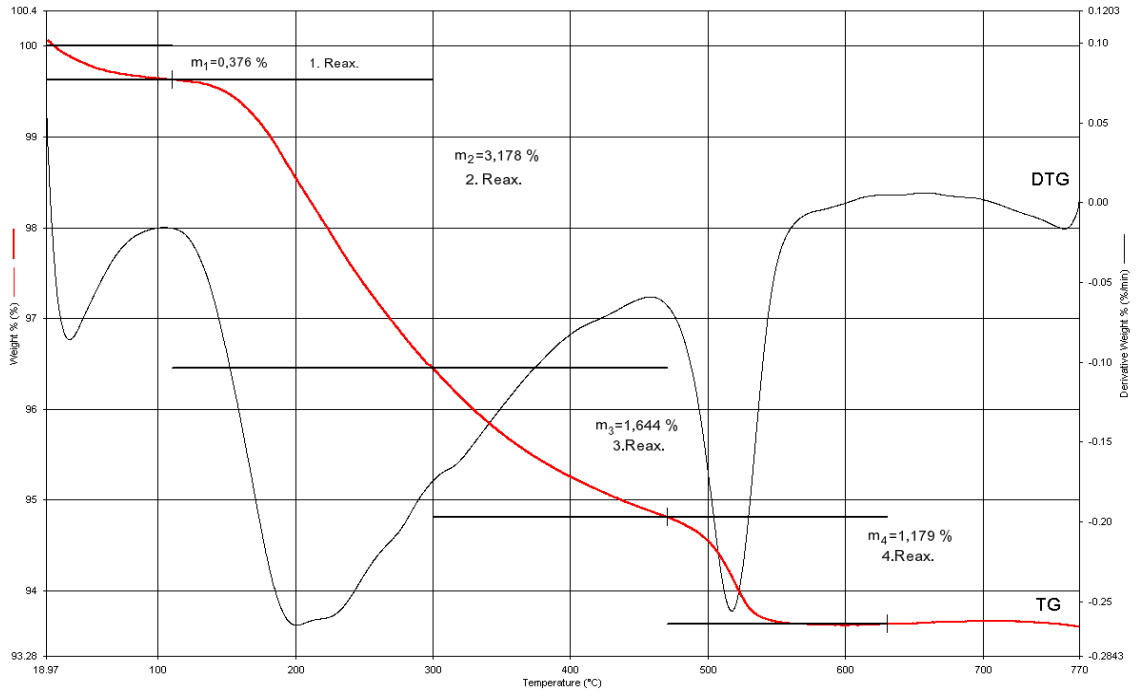
Şekil 7. 147 600W ve 3 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:H₃BO₃)

270, 360 ve 600W'lık güç seviyelerinde yapılmış olan deneylerin ardından, elde edilen verimler karşılaştırıldığında en yüksek verim olan %86 değerine 360W ve 3dk reaksiyon sonunda ulaşıldığı görülmüştür.

Numunelerin termogravimetrik analizleri yapıldığında, ürün yapısında bir mol su bulunduğu hesaplanmıştır. Örnek olarak, Şekil 7.148'de 360W'lık mikrodalga güç seviyesinde, 3dk'lık reaksiyon süresi sonunda elde edilen numunenin (Numune kodu D312) TG ve DTG eğrileri görülmektedir. 18 – 770 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızıyla platin krozede gerçekleştirilen analiz sonunda elde edilen TG ve DTG eğrilerinden, bir mol suyun yapıdan kademeli olarak uzaklaştığı belirlenmiştir. 18°C'den 300 °C sıcaklığa kadar yapıdaki toplam suyun % 3,55'nin uzaklaştığı tespit edilmiştir.

300 – 470 °C aralığında % 1,64'lük kütle kaybının ardından 470 - 620 °C aralığında %1,18'lik bir kütle kaybı olduğu görülmüştür (Şekil 7.148) .

Belirlenen sıcaklıklarda numuneler iki saat boyunca platin krozelerde kalsine edilmişlerdir. 620 °C'nin üzerinde sıcaklık etkisi ile kristal yapıdaki değişimi gözlemlemek için numune 750 °C'de de kalsine edilmiştir. Ardından yapılan XRD analizleriyle faz tanımlamaları yapılmıştır (Çizelge 7.34).



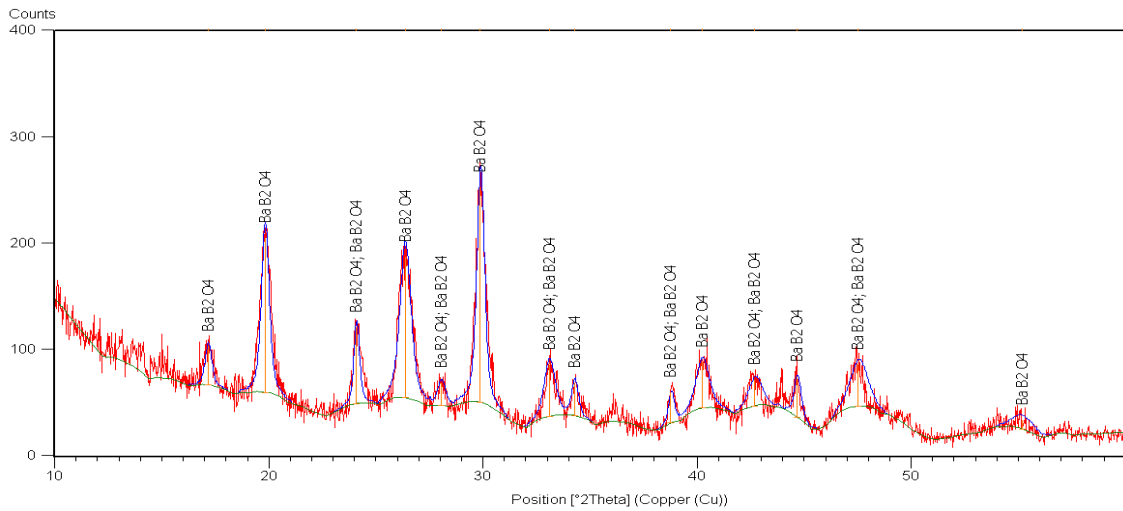
Şekil 7. 148 D312 kodlu numunenin termogravimetrik analiz sonucu

Çizelge 7. 34 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D312'nin kristal fazları

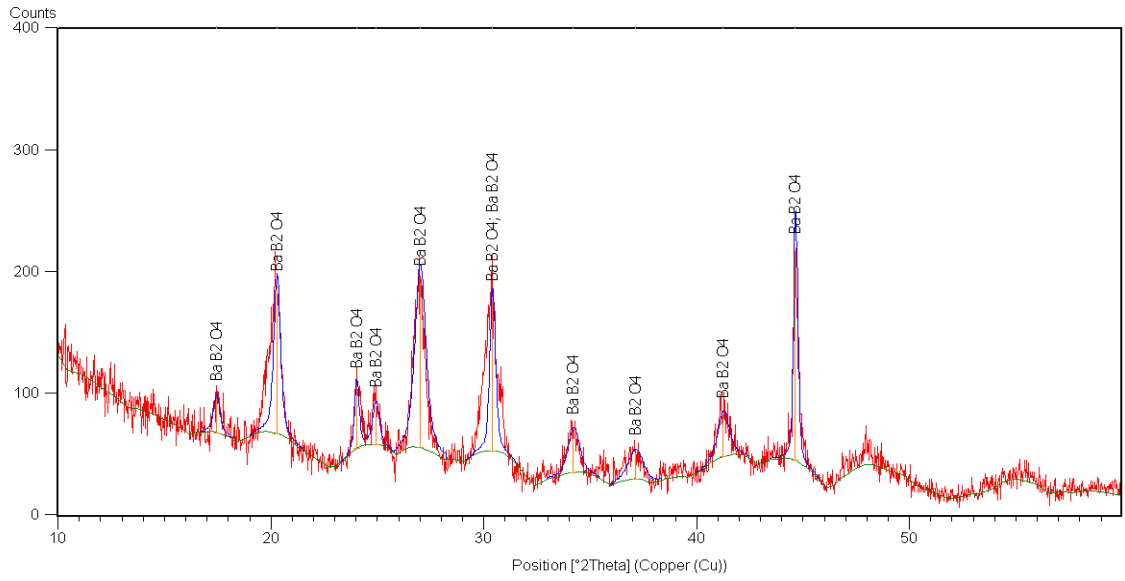
Kalsinasyon Sıcaklığı	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
110 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄	00-035-0181 01-085-0914
300 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-015-0862
470 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄ Ba-B-O	00-035-0181 00-015-0862 01-085-0914 00-001-0861
620 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-085-0914
750 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-085-0914

Şekil 7.149 110 °C’ de kalsine edilmiş numunenin XRD paterni görülmektedir. Tespit edilen 00-035-0181 PDF numaralı ana kristal fazı yanında, 01-085-0914 PDF numaralı, Rombohedral kristal sistemine sahip, R3c uzay grubunda şekillenen ve uzay grup numarası 161 olan BaB_2O_4 ‘e ait kristal fazı da tespit edilmiştir. Numuneye ait karakteristik pikler 29,8686° (%100), 26,3664° (%93) ve 19,8169° (%71) difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 300 °C’ye yükseltildiğinde, 00-035-0181 PDF numaralı BaB_2O_4 ile birlikte Rombohedral kristal sisteminde dizilen, uzay grubu R* ve uzay numarası 148 olan 00-015-0862 PDF numaralı BaB_2O_4 de tespit edilmiştir (Şekil 7.150).

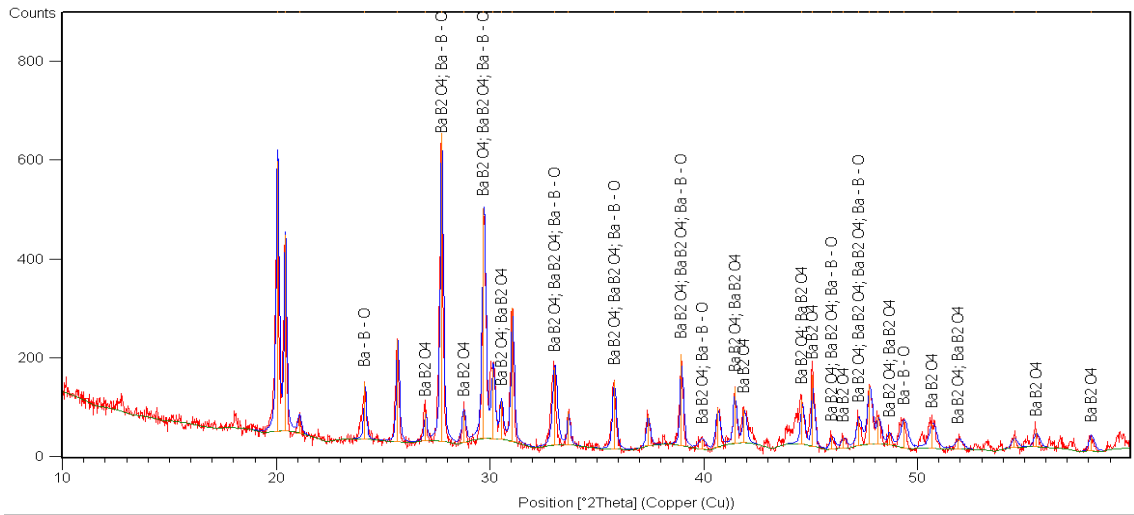
Şekil 7.151’de 470 °C’de kalsine edilmiş ürünün XRD paterni görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığındaki yükselmeye paralel olarak, XRD analizinde tespit edilen piklerin sayısında ve pik şiddetlerinde artış kaydedilmiştir. Rombohedral kristal sistemine ait piklerin çoğunlukta olduğu görülmekte (PDF: 00-0015-0862 ve 01-085-0914) ancak bunun yanında 00-001-0861 PDF numaralı Ba-B-O yapısında olduğu tespit edilmektedir. 620 °C’de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi ile yapıda bulunan kristal suyun tamamen uzaklaşması sağlanmış ve ardından gerçekleştirilen XRD analizi ile numunenin kristal yapısı belirlenmiştir (Şekil 7.152). 620 °C’de kalsine edilen numunede ikincil fazlara ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Numunenin kristal yapısının rombohedral sistemde şekillendiği tespit edilmiştir. Elde edilen ürün β - BaB_2O_4 olup uzay grubu R3c ve uzay numarası 167 olan 01-085-0914 no’lu PDF kartına kayıtlıdır.



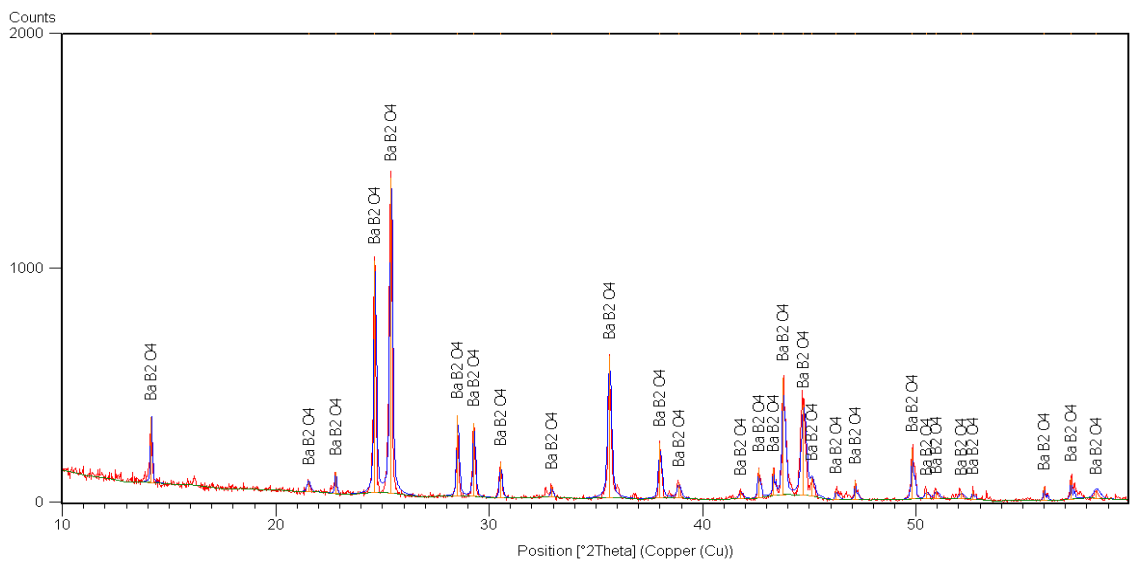
Şekil 7. 149 110 °C’de kalsine edilen D312’nin XRD paterni



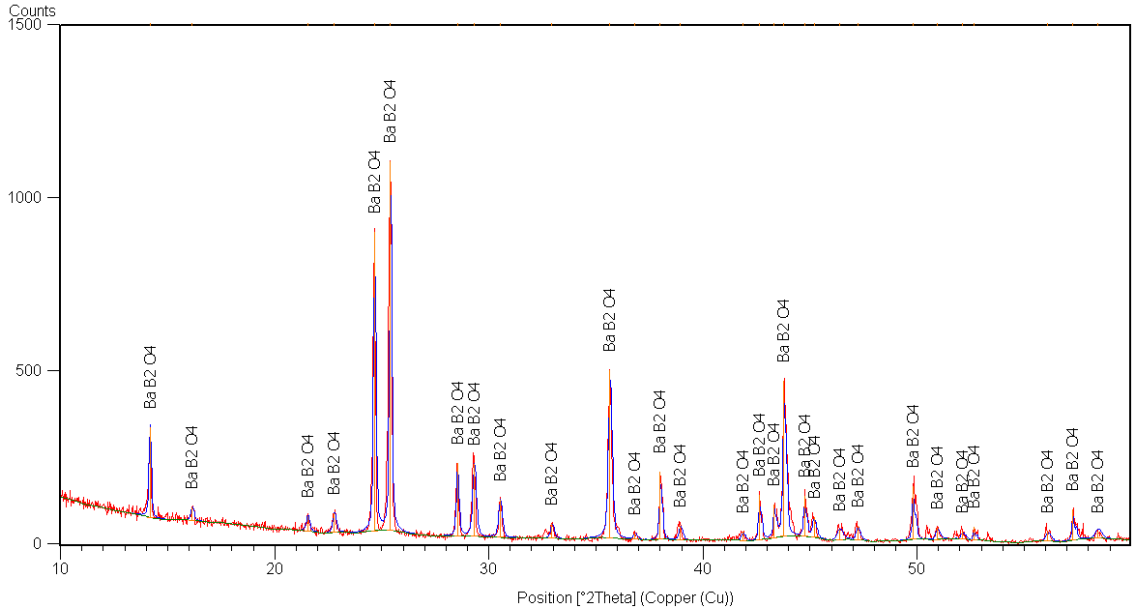
Şekil 7. 150 300 °C'de kalsine edilen D312'nin XRD paterni



Şekil 7. 151 470 °C'de kalsine edilen D312'nin XRD paterni



Şekil 7. 152 620 °C'de kalsine edilen D312'nin XRD paterni



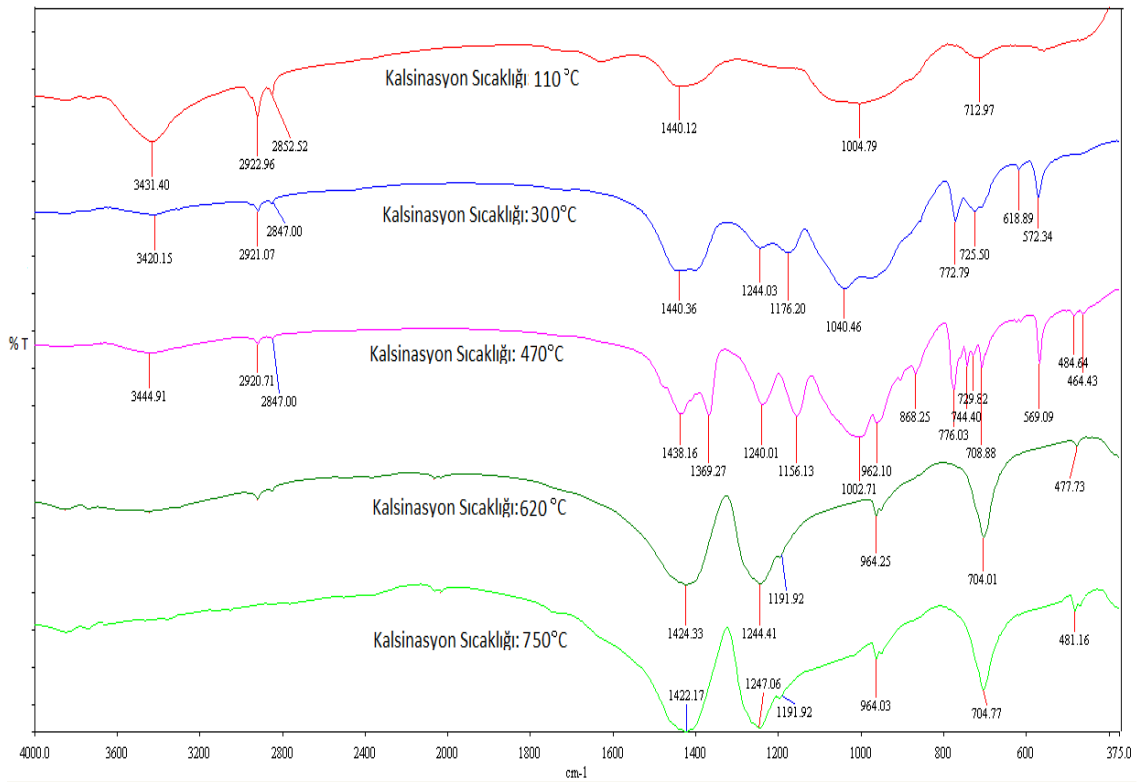
Şekil 7. 153 750 °C’de kalsine edilen D312’nin XRD paterni

750°C’de kalsine edilen numunede kaydedilen difraksiyon piklerinin tamamı R3c uzay grubunda, rombohedral kristal sistemi ile şekillenen 01-085-0914 PDF numaralı β -BaB₂O₄ kristal fazına aittir ve ikincil fazlara ait herhangi bir pik tespit edilmemiştir (Şekil 7.153). Numunenin tespit edilen karakteristik pikleri sırasıyla, 25,3967° (%100) 24,6499° (%80) ve 35,6525° (%68) difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.

Kalsine edilen ürünün kimyasal yapısı ile ilgili karakterizasyonlar FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.154’de görülen FTIR analiz sonucuna göre tüm numuneler birbirleriyle yapısal benzerlikler içermektedir.

110 °C, 300 °C ve 470 °C’de kalsine edilmiş numunelerde gözüken 3600 - 3300 cm⁻¹ band bölgesindeki pikler O-H gerilim pikleridir. 110 °C, 300 °C ve 470 °C’de kalsine edilmiş numunelerde görülen bir diğer pik ise 2900 - 2200 cm⁻¹ aralığında kaydedilen H-O-H bükülmelerine ait piklerdir. 110 °C, 300 °C ve 470 °C’de kalsine edilmiş numunelerde bahsedilen iki band bölgesinde piklerin olması ve 620 ile 750 °C’lerde kalsine edilen numunelerde bu piklerin ortadan kalkması, termogravimetrik analizlerle uyuşmakta ve yapıdaki suyun 620 °C uzaklaştığını göstermektedir.

1450 – 1300 cm⁻¹ band aralığı içindeki pikler asimetric B₃-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve kalsinasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olmadan bütün numunelerde de belirgin pikler kaydedilmiştir.



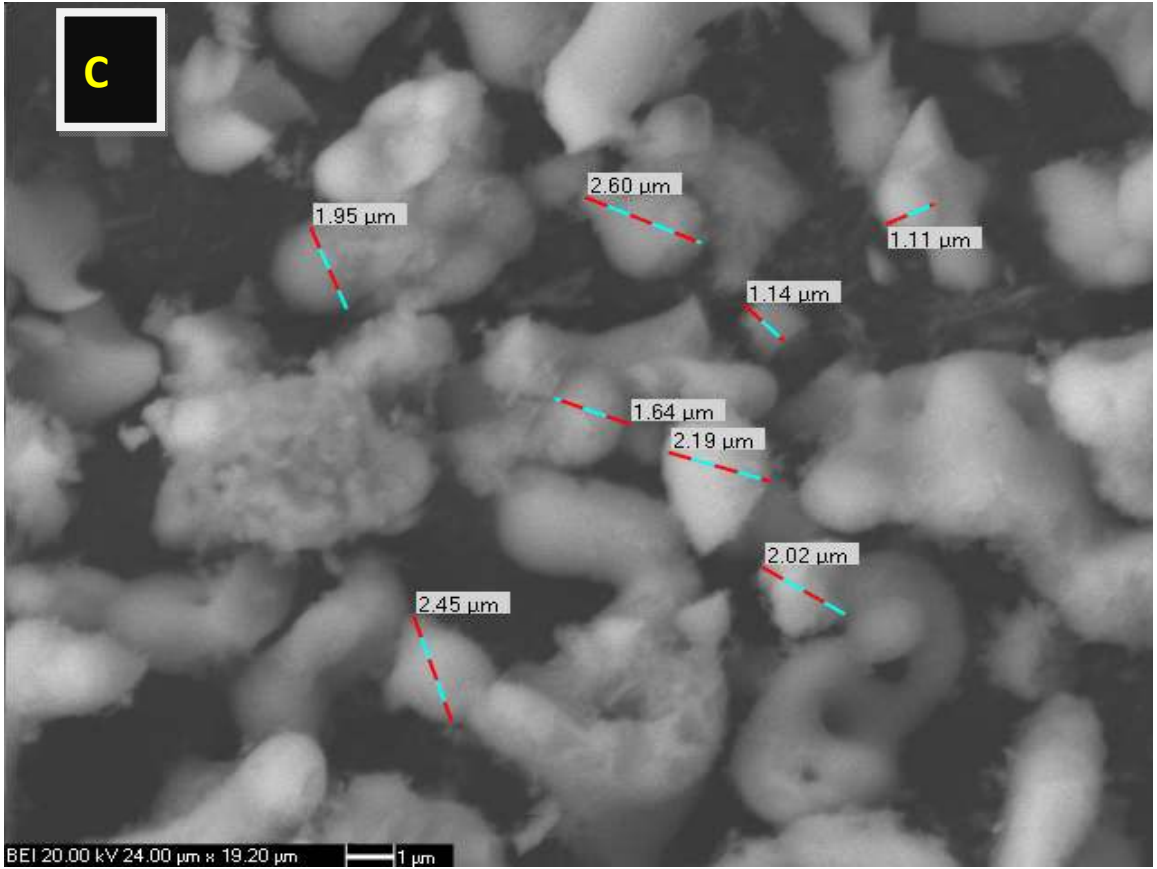
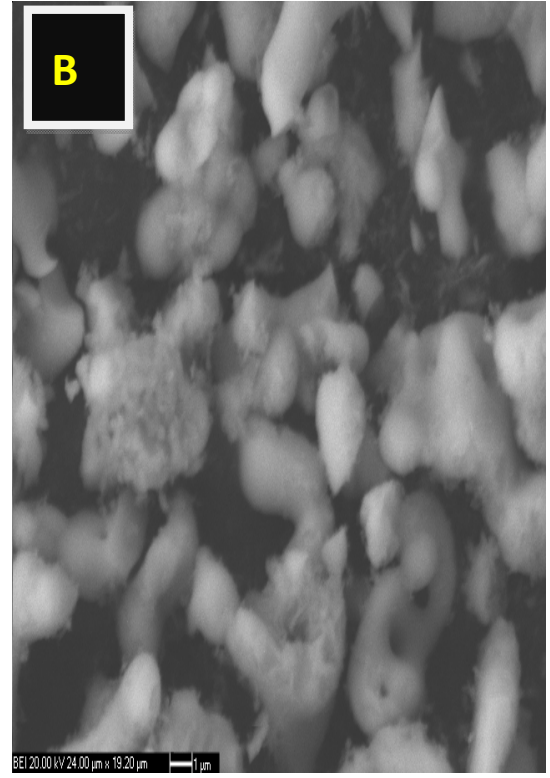
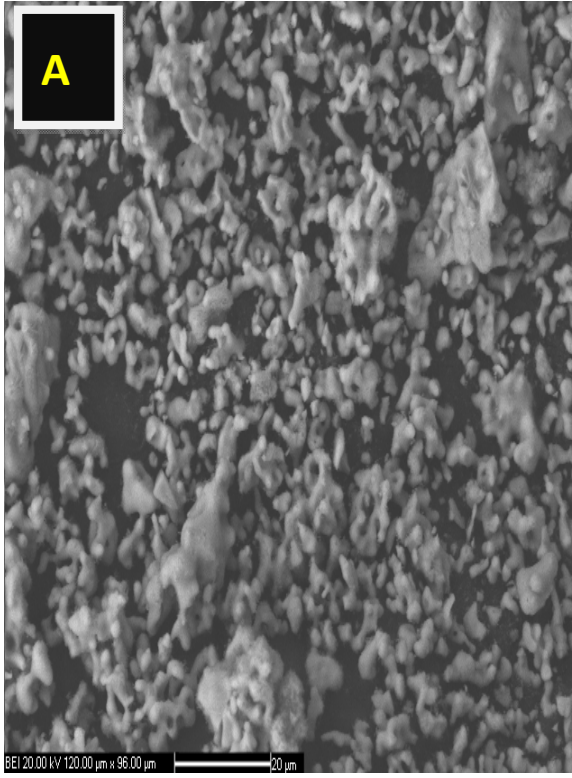
Şekil 7. 154 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D312 numunesinin FTIR sonucu

1150 – 1000 cm^{-1} aralığında tespit edilmiş pikler asimetrik $\text{B}_4\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir. 960 – 890 cm^{-1} band aralığında kaydedilmiş olan pikler simetrik $\text{B}_3\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir. 890 - 740 cm^{-1} arasındaki bölge $\text{B}_4\text{-O}$ simetrik gerilimlerinden oluşan pikleri içerir .

750 – 620 cm^{-1} band aralığı düzlem dışı $\text{B}_3\text{-O}$ bükülmelerini gösterir ki, kalsine edilen beş numune de bu bölgede pikler kaydedilmiştir. Ancak 110 °C’de kalsine edilen numune gözlenen pikler oldukça zayıftır. 590 – 510 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen pikler $\text{B}_3\text{-O}$ ve $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerinden kaynaklanmaktadır ve sadece 300 ile 470 °C’de kalsine edilmiş numunelerde gözükmemektedir.

500 – 380 cm^{-1} band aralığında tanımlanan pikler $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerine aittir. Ayrıca 570-460 cm^{-1} bölgesindeki pikler Ba-O bağlarını göstermektedir. FT-IR analizi neticesinde BaB_2O_4 yapısının oluştuğu görülmektedir.

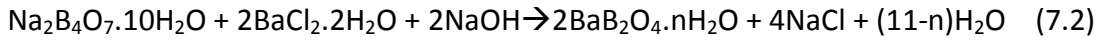
Borik asit ve baryum klorür dihidratın reaktan olarak kullanıldığı mikrodalga destekli reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin mikro yapıları SEM analizi ile tespit edilmiştir. Şekil 7.155’de D312 kodlu ürünün 620 °C’de kalsine edilmiş numunesinin SEM kayıtları verilmiştir.



Şekil 7. 155 D312 kodlu numunenin SEM görüntüsü. A x1000 büyütme, B x5000 büyütme ve C x5000 büyütmedeki ölçülendirilmiş görüntüsü.

7.3.2 Mikrodalga Destekli Yöntem İle BDH'dan Baryum Metaborat Üretimi

Baryum Metaboratın mikrodalga üretim yöntemi kullanılarak elde edilmesi amacıyla eşitlik 7.2'de ifade edilen reaksiyon mekanizmasına göre bor kaynağı olarak kullanılan BDH stokiometrik oranlarda baryum klorür dihidrat ile karıştırılarak mikrodalga sentezi için hazır hale getirilmiştir. Ayrıca ortam pH'sının baryum metaborat oluşumuna uygun hale getirilmesi amacıyla hazırlanmış olan NaOH çözeltisi ile birlikte karışımı nemlendirmek ve homojen reaksiyon ortamı oluşturmak için gerekli miktarda saf su, reaksiyon başlamadan hemen önce reaktöre ilave edilmiştir.



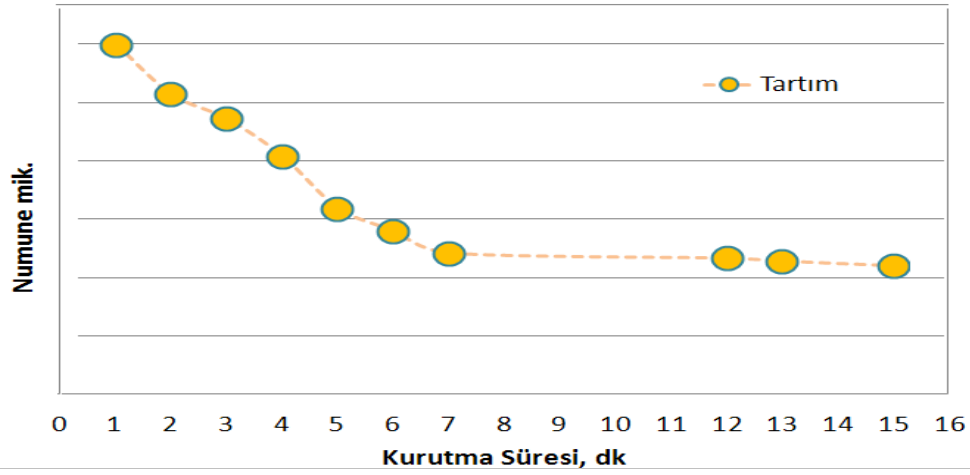
Mikrodalga yöntemi kullanılarak yapılan üretimlerde 270W, 360W ve 600W'lık farklı güç seviyelerinde çalışılmış ve her bir güç seviyesi için çeşitli reaksiyon süreleri seçilmiştir. Mikrodalga güç ve reaksiyon süresinin üretim verimi üzerindeki etkileri gözlemlenerek verim açısından en uygun süre ve güç belirlenmiştir.

Bu amaçla, 270W mikrodalga gücünde 1, 2, 3, 4, 5, 8 ve 10 dk reaksiyon sürelerinde deneyler yapılmıştır. 360W'lık mikrodalga güç seviyesinde 1, 2, 3, 4, 5 ve 8 dk'lık reaksiyon sürelerinde çalışılmış, 600W'lık güçte ise 1, 2, 3 ve 5 dk'lık reaksiyon süreleri seçilmiştir.

Reaksiyonların ardından elde edilen numuneler, saf su ile yıkanarak bünyelerinde olması muhtemel kalıntılardan arındırılmış ve ardından konvansiyonel ısıtıcı kullanılmadan, yine mikrodalga yöntem tercih edilerek 360W'da kurutulmuşlardır.

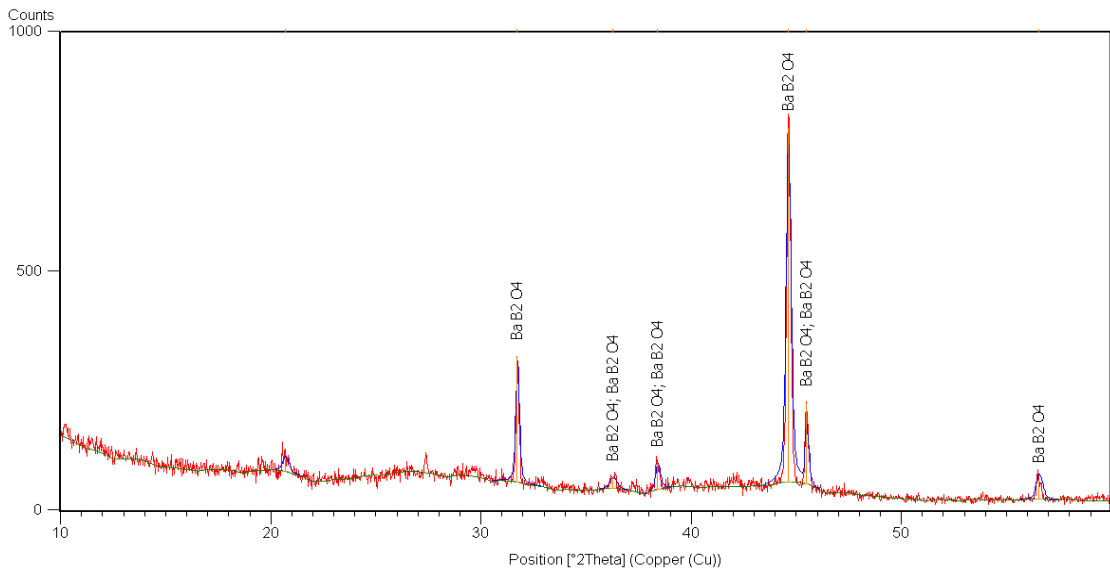
Optimum kurutma zamanının belirlenmesinde, numunenin sabit tartıma geldiği nokta esas alınmıştır. Şekil 7.156'da grafiksel olarak gösterilen kurutma eğrisinde, her bir kurutma zamanının ardından numuneler desikatöre alınarak soğuması beklenmiş ve ardından tartılarak elde edilen veriler grafiğe geçilmiştir.

Yıkayıp kurumaya alınan tüm numunelerin 7 dk sonunda sabit tartıma geldiği tespit edilmiş olduğundan, BDH ile baryum metaborat üretim yönteminde saflaştırmak amacı ile yıkanan numunelerin kurutma süresi 7 dk olarak belirlenmiştir.

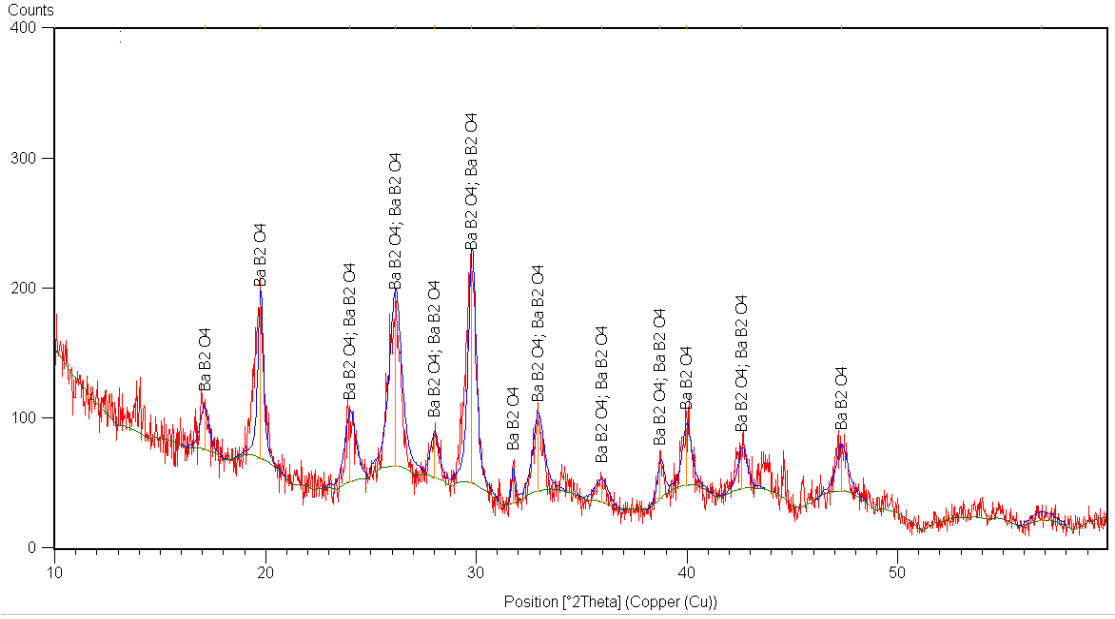


Şekil 7. 156 Mikrodalga reak. sonrası yıkanan numunenin kurutma eğrisi (BK: BDH)

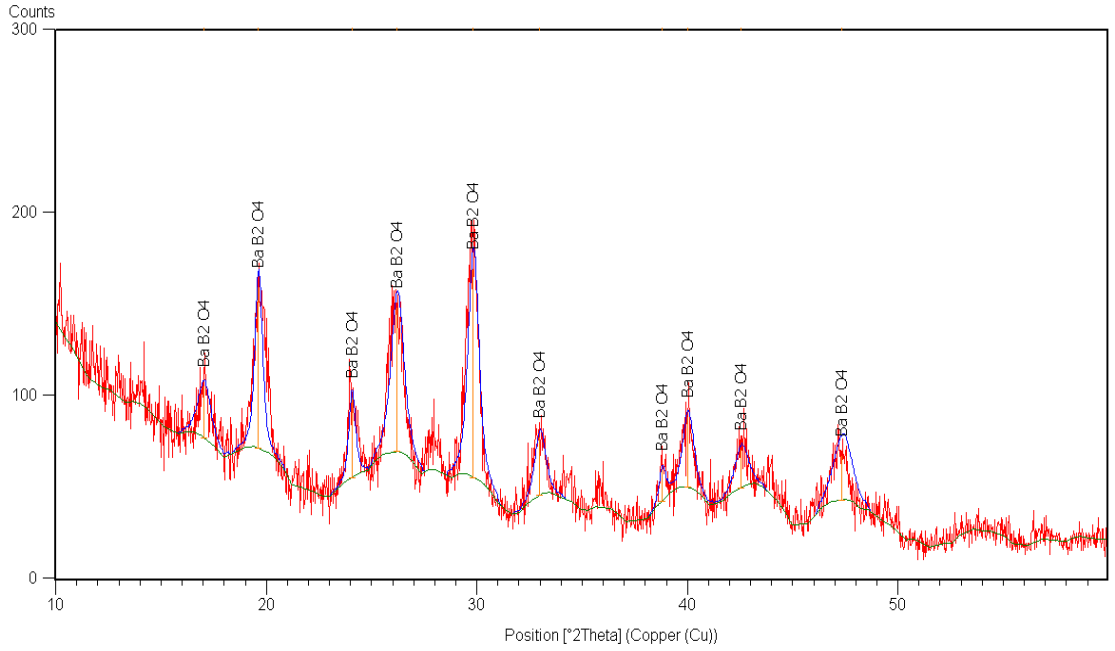
270W'lık mikrodalga güç seviyesinde, 8dk'lık reaksiyon süresine kadar olan sürelerde reaktöre ilave edilen sıvı tam olarak buharlaşmamıştır. Elde edilen ürünler verim hesabı yapılmak üzere yıkandığında, numunenin büyük bir kısmının çözünerek uzaklaştığı görülmüş, dolayısıyla üretimin gerçekleşmemiş olduğu anlaşılmıştır. 8dk'lık reaksiyon süresi ardından elde edilen ürünün XRD analizleri incelendiğinde, tespit edilen pik şiddetlerinin yüksek ancak pik sayılarının az olduğu görülmektedir. Bu durum reaksiyonun belirlenen şartlarda tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Ayrıca baryum metaborat oluşumunun başladığı ancak kristal faz dönüşümünün çok zayıf olduğu görülmektedir (Şekil 7.157). 270W güç seviyesinde 8 ve 10 dk'lık reaksiyonların XRD analizleri incelendiğinde reaksiyon süresinin artmasına paralel olarak pik sayılarında artma görülmektedir.



Şekil 7. 157 270W ve 5dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7. 158 270W ve 8dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)



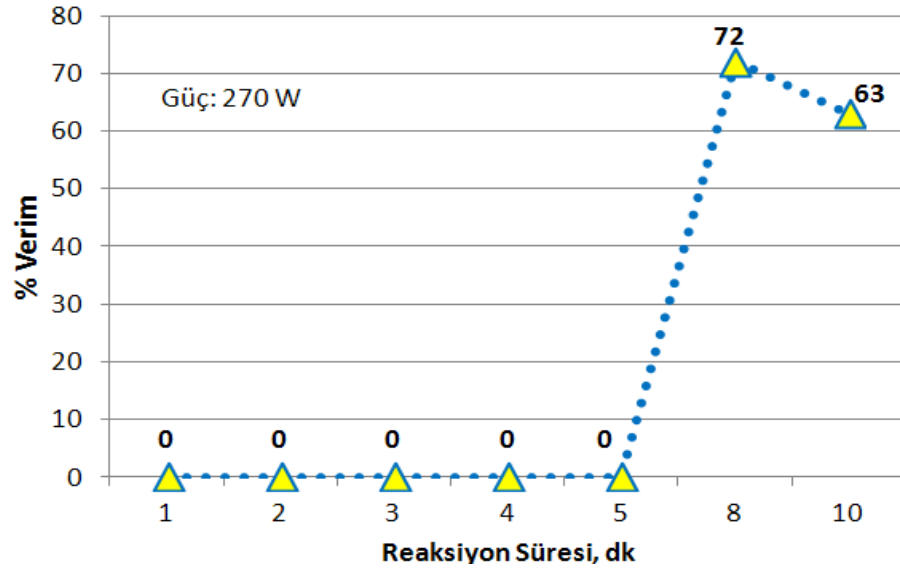
Şekil 7. 159 270W ve 10 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)

8 ve 10 dk'lık reaksiyon sürelerinin ardından elde edilen ürünlerin XRD paternlerinde kristal faz dönüşümünün istenilen düzeye eriştiği görülmüştür (Şekil 7.158 ve 7.159). Deneylerden elde edilen sonuçlar ile üretim verimleri hesaplanmış ve şekil 7.160'da grafiksel olarak ifade edilmiştir. Elde edilen numunelere ait kristal faz sonuçları çizelge 7. 35'de gösterilmektedir

Şekil 7.160'da ifade edilmiş olan grafik incelendiğinde, 270W'lık mikrodalga güç seviyesinde ulaşılabilecek maksimum verimin %72 olduğu ve 8 dakikalık reaksiyon

süresinde elde edildiği görülmektedir. İlgili numunenin XRD analizinde karakteristik pikler $26,1547^\circ$ (%100), $29,7785^\circ$ (%86) ve $19,7519^\circ$ (%44) difraksiyon derecelerinde tespit edilmiştir.

Reaksiyon süresi arttırılarak 10 dk yapıldığında, BaB_2O_4 üretim veriminde %9'lık bir düşüş yaşanmış ve bu durum kendini XRD analizinde tespit edilen pik sayısında azalma olarak göstermiştir (Şekil 7.159).

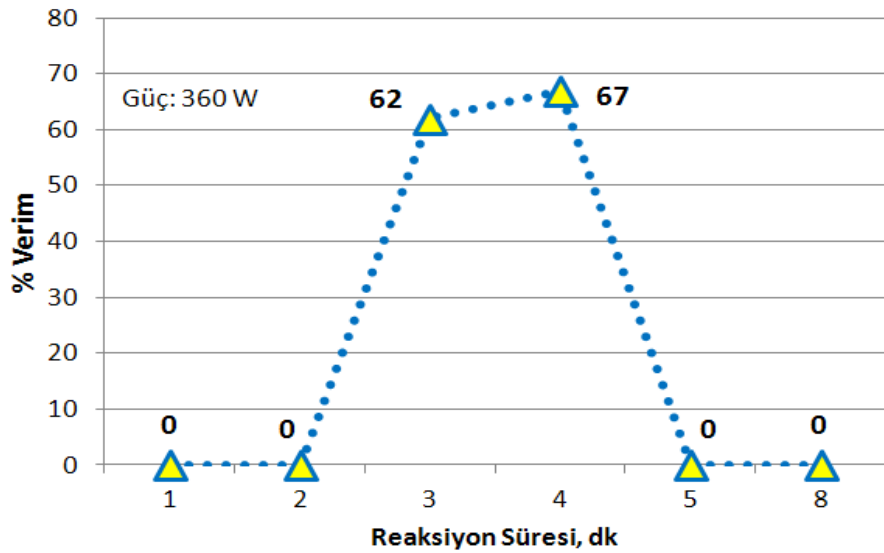


Şekil 7. 160 270W'da reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: BDH)

Çizelge 7. 35 270W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları

Bor Kaynağı / Reaksiyon Süresi	Kristal Faz	Kimyasal Formül	PDF No
BDH / 5 dk.	Barium Borate	BaB_2O_4 BaB_2O_4	00-024-0086 00-038-0722
BDH / 8 dk.	Barium Borate	BaB_2O_4 BaB_2O_4	00-035-0181 00-015-0862
BDH / 10 dk.	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181

360W'lık mikrodalga güç seviyesinde 1 ve 2 dk'lık sürelerde, reaktöre ilave edilen sıvıların buharlaşmasının tam olarak gerçekleşmediği görülmüştür. Dolayısıyla 1 ve 2 dk'lık reaksiyonların verimleri XRD analizleri yapılmadan sıfır kabul edilmiştir. 3, 4, 5 ve 8 dk'lık reaksiyon sürelerinde elde edilen numunelere ait kristal faz sonuçları çizelge 7.36'da verilmiştir. 360W'lık güç seviyesinde, reaksiyon süresine karşılık elde edilen üretim verimleri şekil 7.161'de gösterilmiştir. 3 ve 4 dk'lık sürelerde üretilmesi hedeflenen kristal yapı elde edilmiş (Şekil 7.162 ve Şekil 7.163) ve 4dk sonunda %67'lik verime ulaşıldığı görülmüştür. Ancak 4dk'dan yüksek reaksiyon sürelerinde, ilk 3 dakika içinde oluşan ürüne 360W'lık mikrodalga enerjisinin daha uzun süre etki etmesi sebebiyle kristal yapının deforme olduğu düşünülmektedir. Yapılan XRD analizleri 5 ve 8dk'lık reaksiyon sürelerinde BaB_2O_4 ürün dönüşümünün çok düşük olduğunu göstermektedir (Şekil 7.164 ve Şekil 7.165).



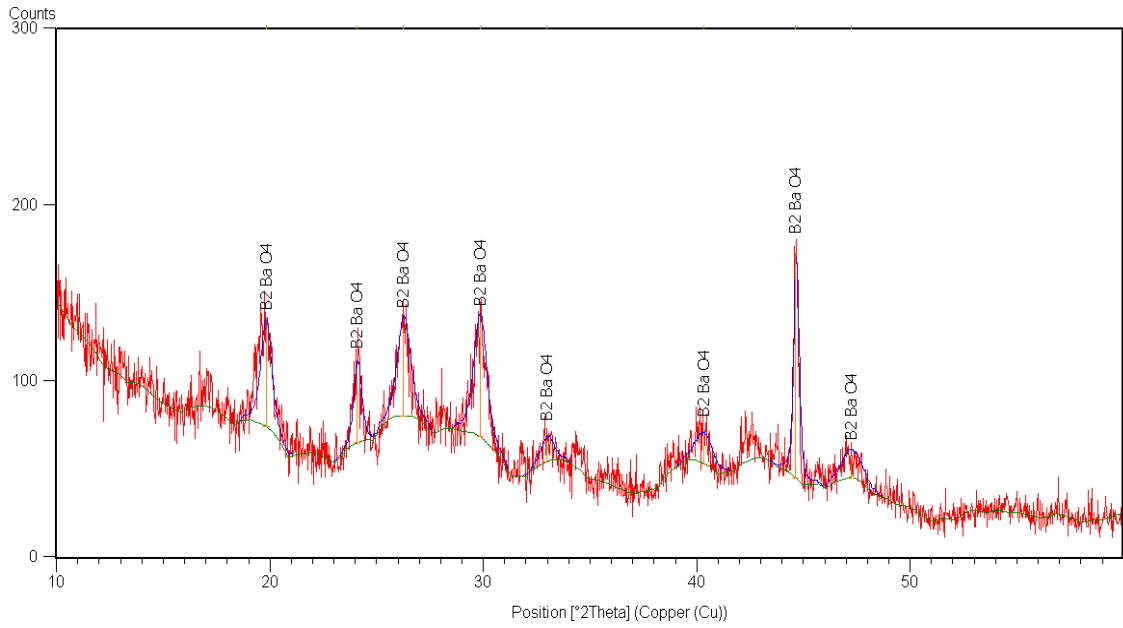
Şekil 7. 161 360W'da reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: BDH)

Çizelge 7. 36 360W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları

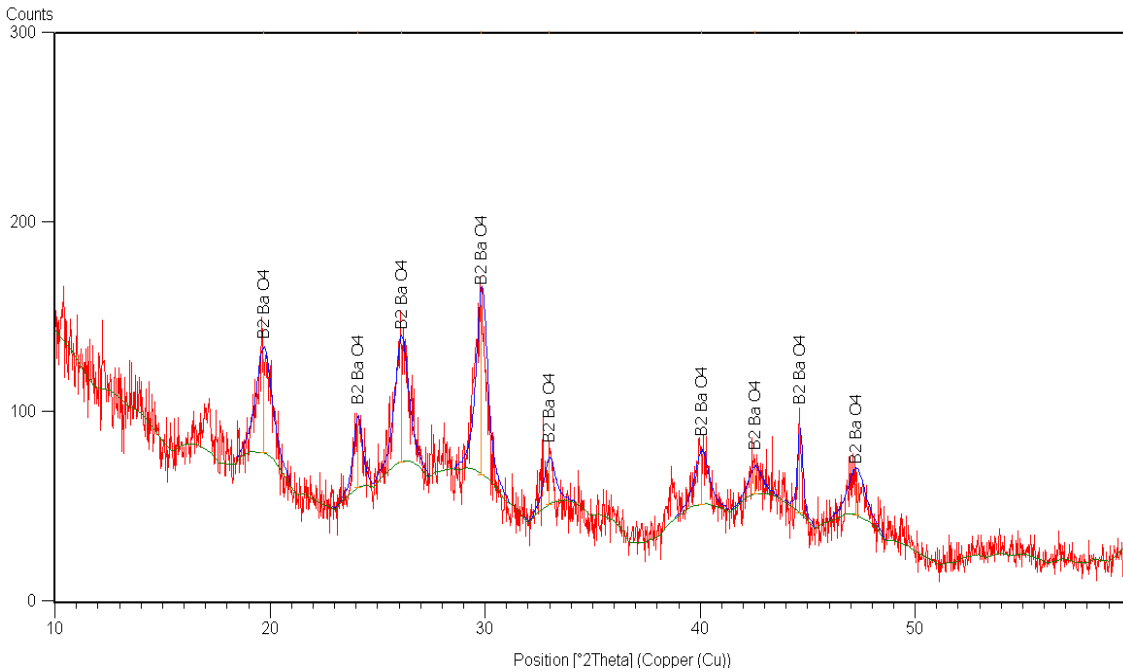
Bor Kaynağı / Reaksiyon Süresi	Kristal Faz	Kimyasal Formül	PDF No
BDH / 3 dk	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
BDH / 4 dk	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181

Çizelge 7. 36 (devam)

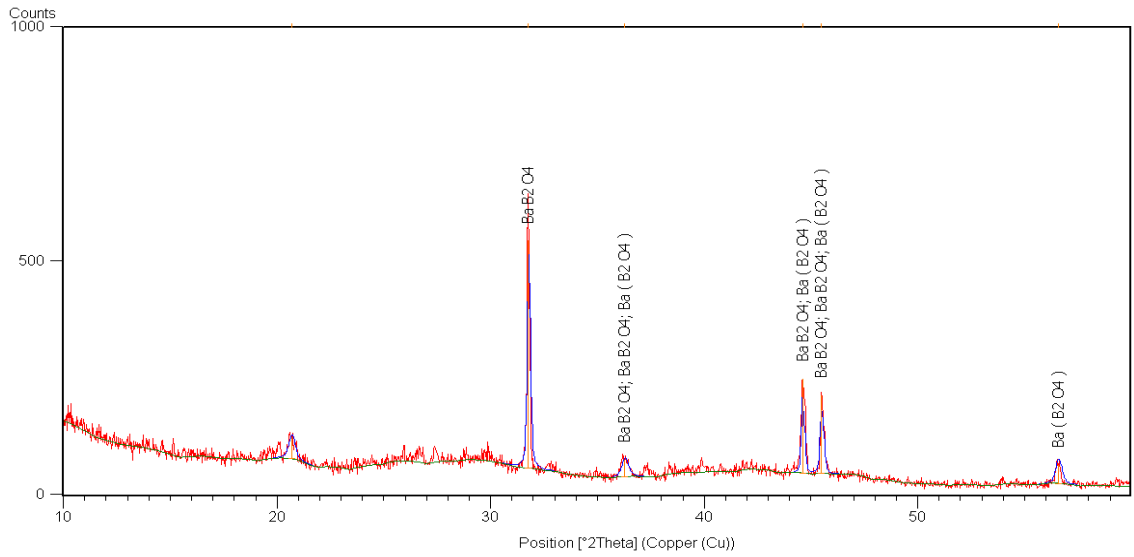
BDH / 5 dk	Barium Borate	BaB_2O_4	00-038-0722 00-015-0862 01-080-1489
BDH / 8 dk	Barium Borate	$Ba_3B_2O_6$ BaB_2O_4	00-044-0584 01-080-1489



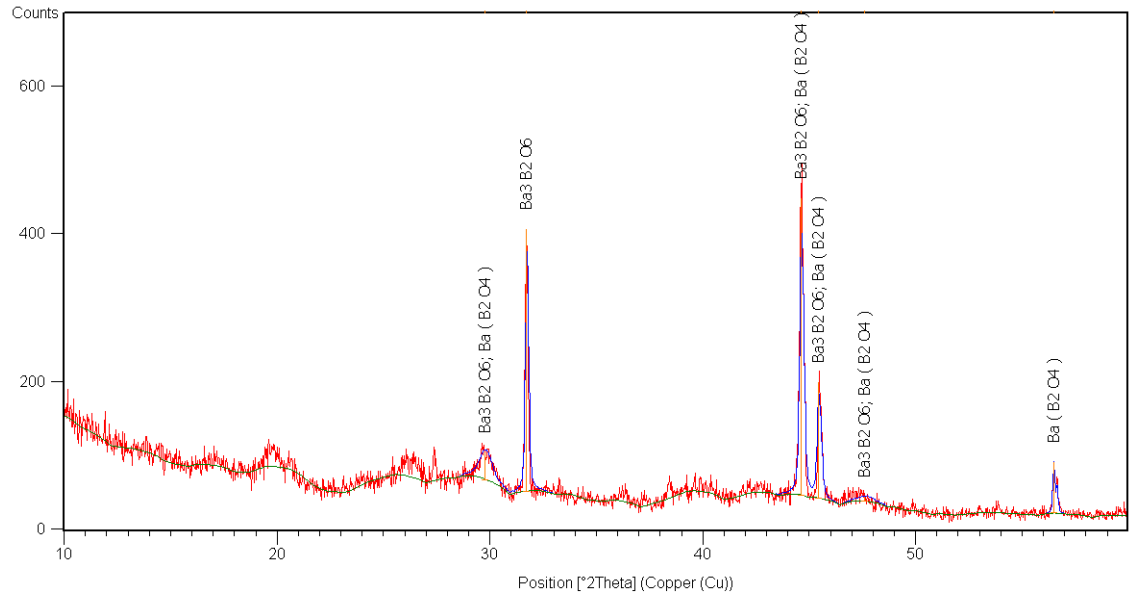
Şekil 7. 162 360W ve 3dk'da elde edilen numunenin XRD paterni(BK: BDH)



Şekil 7. 163 360W ve 4dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7. 164 360W ve 5 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)



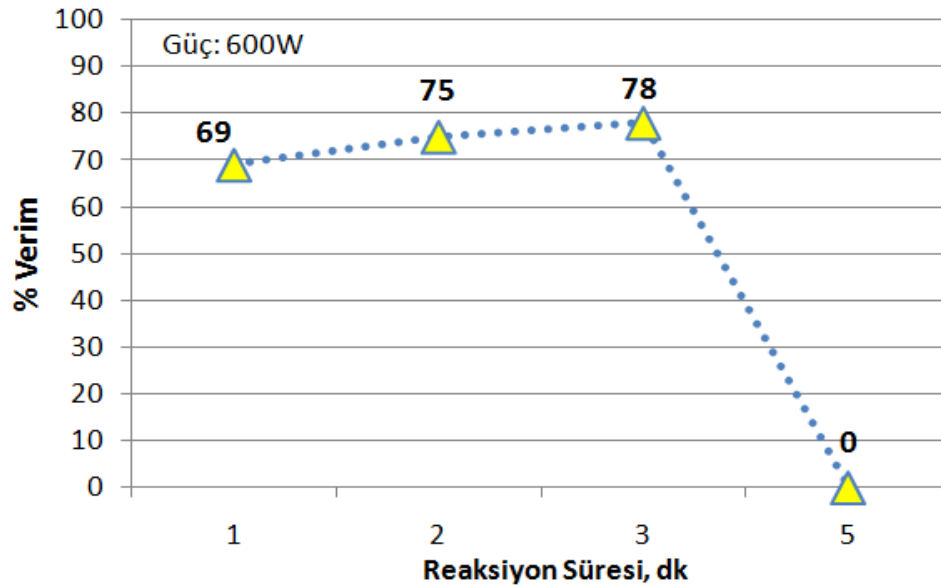
Şekil7. 165 360W ve 8 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)

600W'lık mikrodalga güç seviyesinde 1, 2, 3 ve 5 dk'lık reaksiyon sürelerinde üretilen numunelere olan ait kristal faz sonuçları çizelge 7.37'de görülmektedir. Şekil 7.166 'da 600W'lık mikrodalga güçte, reaksiyon süresine karşı verimdeki değişimi gösteren grafik verilmiştir. Numunelere ait XRD analizleri incelendiğinde, 1 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen numunede tespit edilen pik sayısının (Şekil 7.167) 2 ve 3dk'lık numunelerde tespit edilen pik sayılarından daha az olduğu görülmektedir (Şekil 7.168, 7.169 ve). Bu durum 600W mikrodalga güç seviyesinde 1 dk'lık reaksiyon süresinin kristal yapının oluşumu için yeterli gelmediğini göstermektedir. 5 dk'lık reaksiyon süresinde elde edilen ürünün XRD analizinde az sayıda pik tespit edilmiş olduğu görülmektedir

(Şekil 7.170). Ürün içerisinde BaB_2O_4 'den başka bir de $B_3B_2O_6$ kristal yapısına ait piklerin bulunmuş olması ve dönüşüm düşük olduğunda dikkate alındığında verim sıfır kabul edilmiştir.

Çizelge 7. 37 600W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları

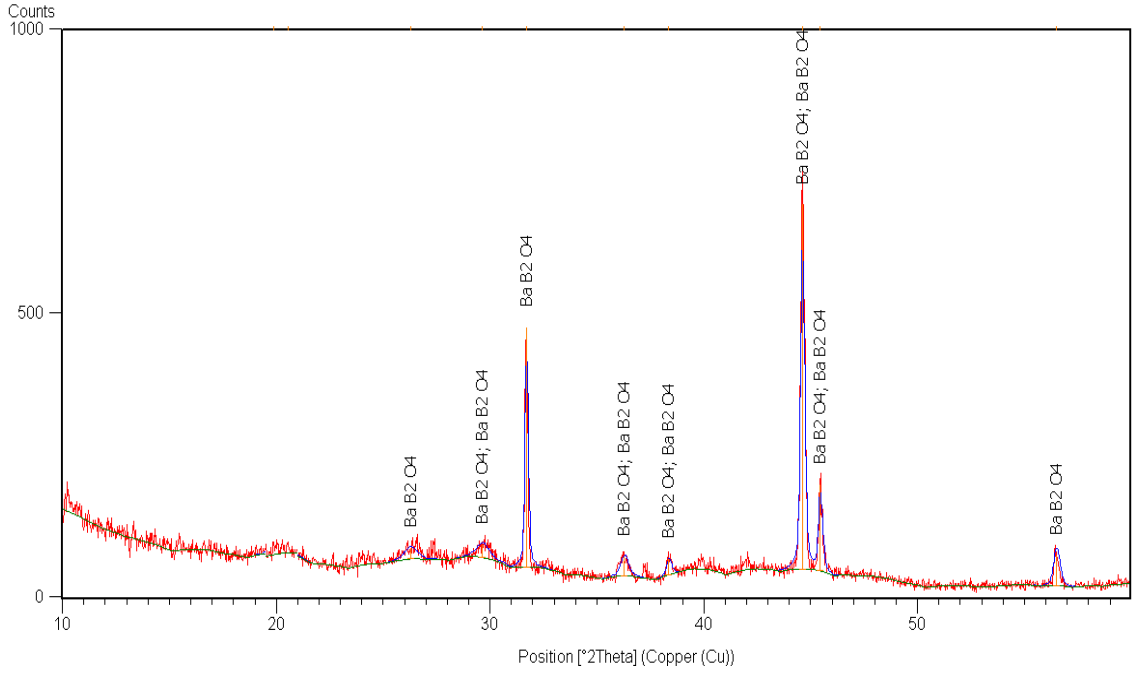
Bor Kaynağı / Reaksiyon Süresi	Kristal Faz	Kimyasal Formül	PDF No
BDH / 1 dk	Barium Borate	BaB_2O_4	00-038-0722
		BaB_2O_4	00-024-0086
BDH / 2 dk	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
BDH / 3dk	Barium Borate	BaB_2O_4	00-035-0181
		BaB_2O_4	01-080-1489
BDH / 5 dk	Barium Borate	$Ba_3B_2O_6$	00-044-0584
		BaB_2O_4	00-024-0086
		BaB_2O_4	01-080-1489



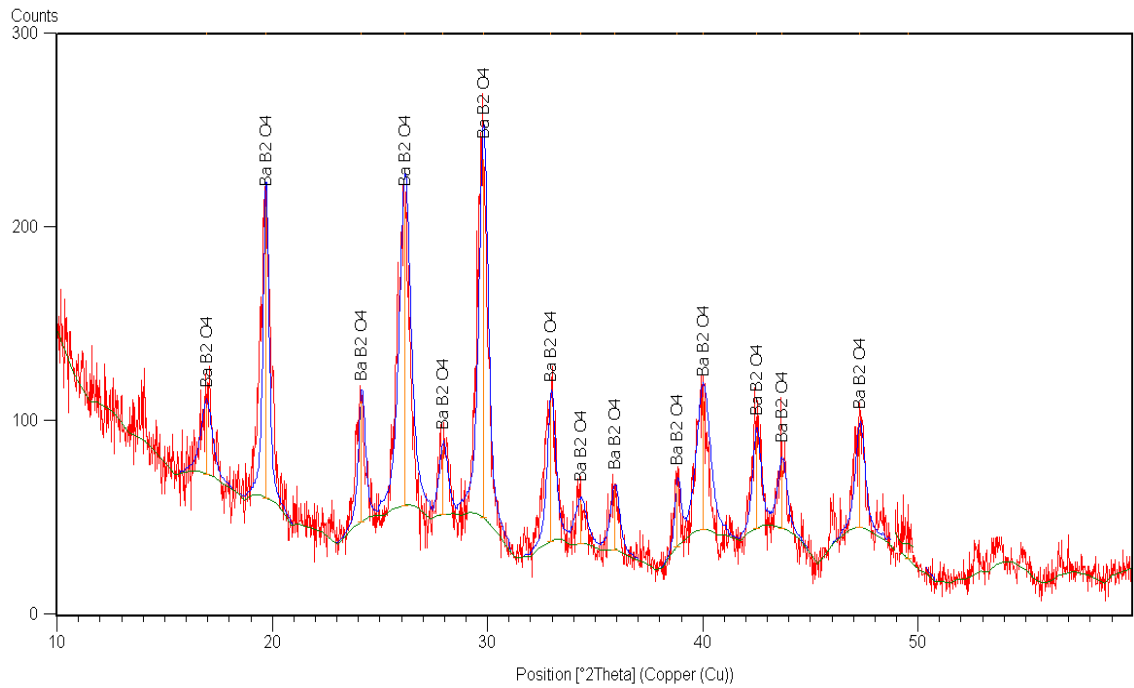
Şekil 7. 166 600W'da farklı reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: BDH)

Şekil 7.166'de verilen grafik incelendiğinde, 600W'lık mikrodalga güç seviyesinde ilk 3 dakika içinde, reaksiyon süresindeki artışa paralel olarak üretim veriminde artma gözlenmiş ve 3dk'lık reaksiyon süresi sonunda en yüksek verim değeri olan %78'e ulaşılmıştır.

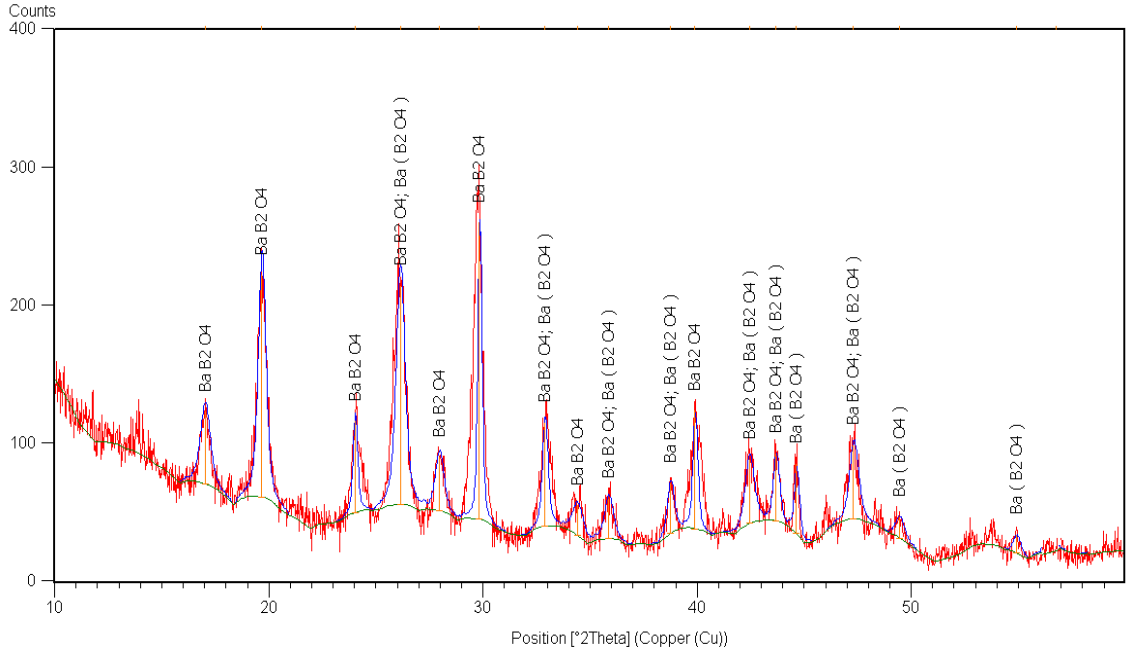
Elde edilen verimler karşılaştırıldığında 600W'lık güç seviyesinin belirlenen sürelerde, hedeflenen yüksek verim değerine ulaşmada uygun olduğu anlaşılmıştır. XRD analiz neticeleri incelendiğinde, artan reaksiyon süresine bağlı olarak 600W'lık mikrodalga gücünün 5dk'lık reaksiyon sürelerinde elde edilen ürünün kristal yapısı üzerinde olumsuz etki gösterebileceği görülmüş ve bu güç seviyesinde 5dk'lık reaksiyon süresinin üzerine çıkılmamıştır.



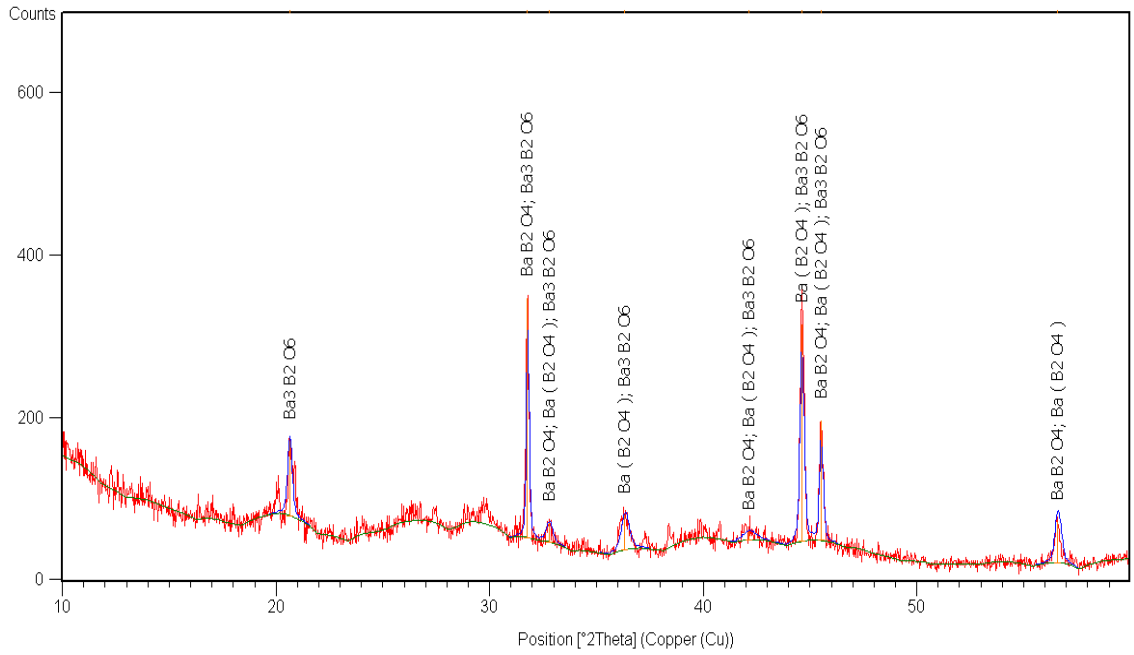
Şekil 7. 167 600W ve 1 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7.168 600W ve 2 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7. 169 600W ve 3 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)



Şekil 7. 170 600W ve 5 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: BDH)

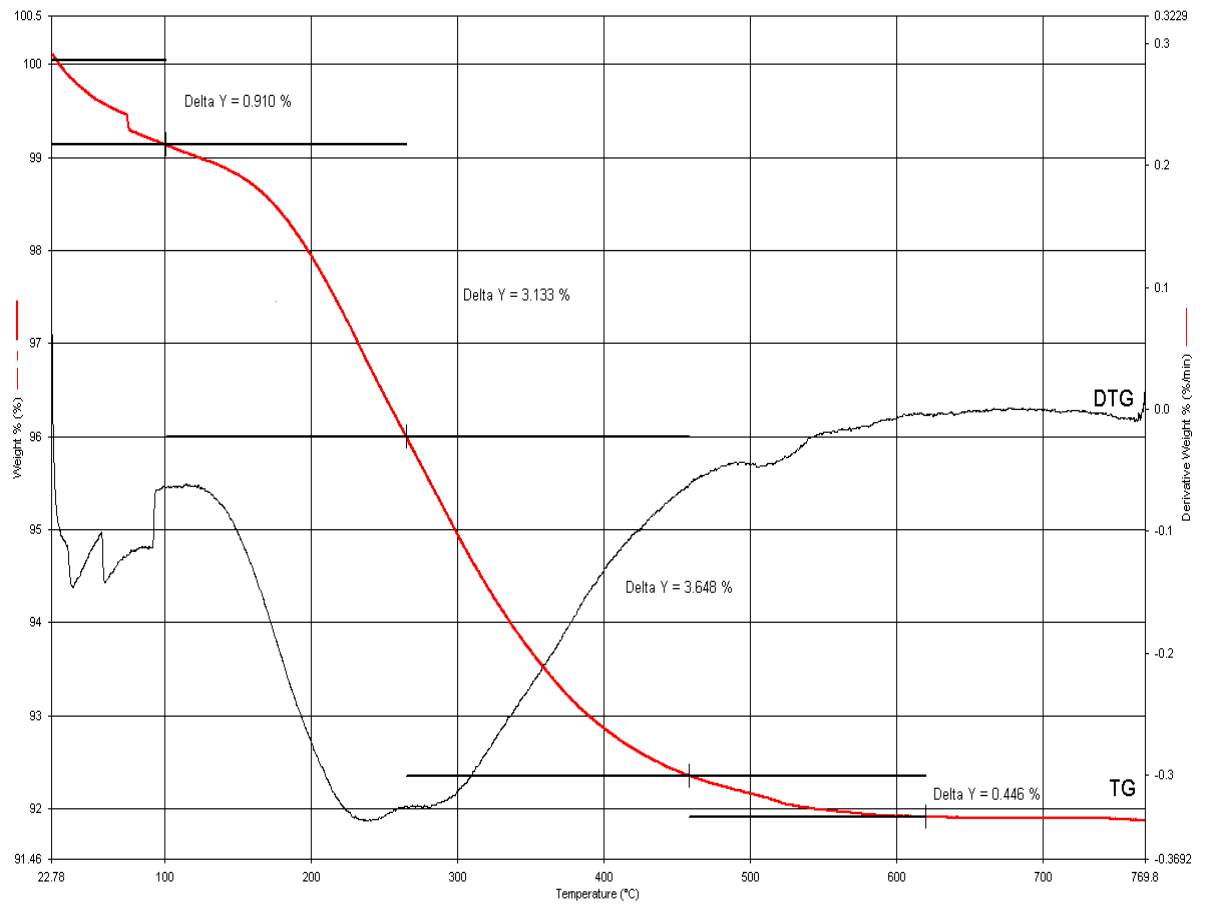
270, 360 ve 600W'lık güç seviyelerinde yapılmış olan deneylerin ardından, elde edilen verimler karşılaştırıldığında en yüksek verim olan % 78 değerine 600 W mikrodalga gücünde, 3dk'lık reaksiyon sonunda ulaşıldığı görülmüştür.

Numunelerin termogravimetrik analizleri yapıldığında, ürün yapısında bir mol su bulunduğu hesaplanmıştır. Örnek olarak, Şekil 7.171'de 600W'lık mikrodalga güç seviyesinde, 3dk'lık reaksiyon süresi sonunda elde edilen numunenin

(Numune kodu D314) TG ve DTG eğrileri görülmektedir. 23 – 770° C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızıyla platin krozede gerçekleştirilen analiz sonunda elde edilen TG ve DTG eğrilerinden, bir mol suyun yapıdan kademeli olarak uzaklaştığı belirlenmiştir. 23 °C'den 265 °C sıcaklığa kadar yapıdaki toplam suyun % 4,04'ünün uzaklaştığı tespit edilmiştir.

265 – 458 °C aralığında % 3,65 'lik kütle kaybının ardından, 458 - 620 °C aralığında % 0,5 'lik bir kütle kaybı olduğu görülmüştür (Şekil 7.171) .

265, 458 ve 620 °C sıcaklıklarda numuneler iki saat boyunca platin krozelerde kalsine edilmişlerdir. 620 °C'nin üzerinde sıcaklık etkisi ile kristal yapıdaki değişimi gözlemlemek için numune 750 °C'de de kalsine edilmiştir. Ardından yapılan XRD analizleriyle faz tanımlamaları yapılmıştır (çizelge 7.38).



Şekil 7.171 D314 kodlu numunenin termogravimetrik analiz sonucu

Çizelge 7. 38 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D314'ün kristal fazları

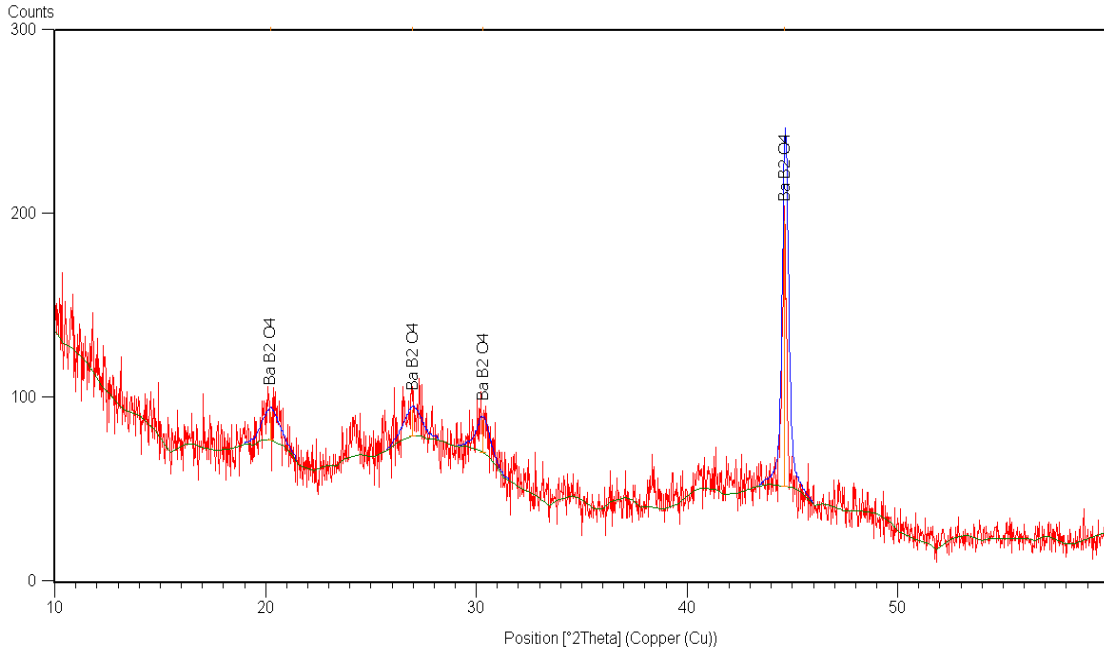
Kalsinasyon Sıcaklığı	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
265 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-085-0914
458 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄ Ba ₂ B ₂ O ₅	01-080-1489 01-085-0914 00-024-0087
620 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-080-1489 01-071-2184
750 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-085-0914 00-015-0862

Şekil 7.172'de 265 °C' de kalsine edilmiş numunenin XRD paterni görülmektedir. 265 °C'lik sıcaklıkta numunenin kristal yapısında rombohedral sisteme geçişin başladığı görülmektedir. Ancak tespit edilen piklerin sayısının çok az olduğu dikkate alındığında rombohedral sisteme geçişin, yapısal deformasyonda beraberinde getirdiği düşünülmektedir. Tespit edilen 01-085-0914 PDF numaralı kristal faz rombohedral kristal sistemine sahip, R3c uzay grubunda şekillenen ve uzay grup numarası 161 olan BaB₂O₄'e ait kristal fazına aittir.

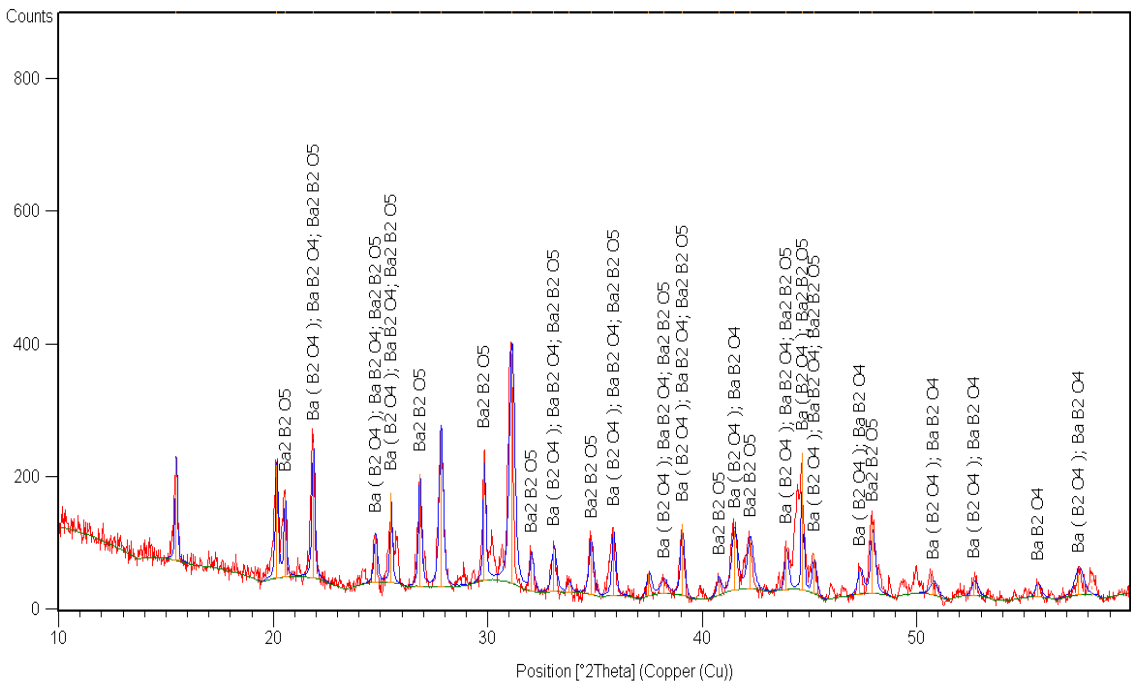
Kalsinasyon sıcaklığı 458 °C'ye yükseltildiğinde, rombohedral kristal sisteminde şekillenen BaB₂O₄'e ait piklerin sayısında belirgin bir artış olduğu görülmektedir. R3C uzay grubunda, 161 uzay numaralı BaB₂O₄ (PDF No: 01-080-1489 ve 01-085-0914) yanında monoklinik kristal sisteminde şekillenmiş, grubu P2/m ve uzay numarası 10 olan Ba₂B₂O₅ (PDF No: 00-024-0087) yapısına ait pikler de tespit edilmiştir (Şekil 7.173).

Şekil 7.174'de 620 °C'de kalsine edilmiş ürünün XRD paterni görülmektedir. 620 °C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi ile yapıda bulunan kristal suyun uzaklaşmasının kristal yapısı üzerindeki etkileri XRD analizi ile belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığındaki

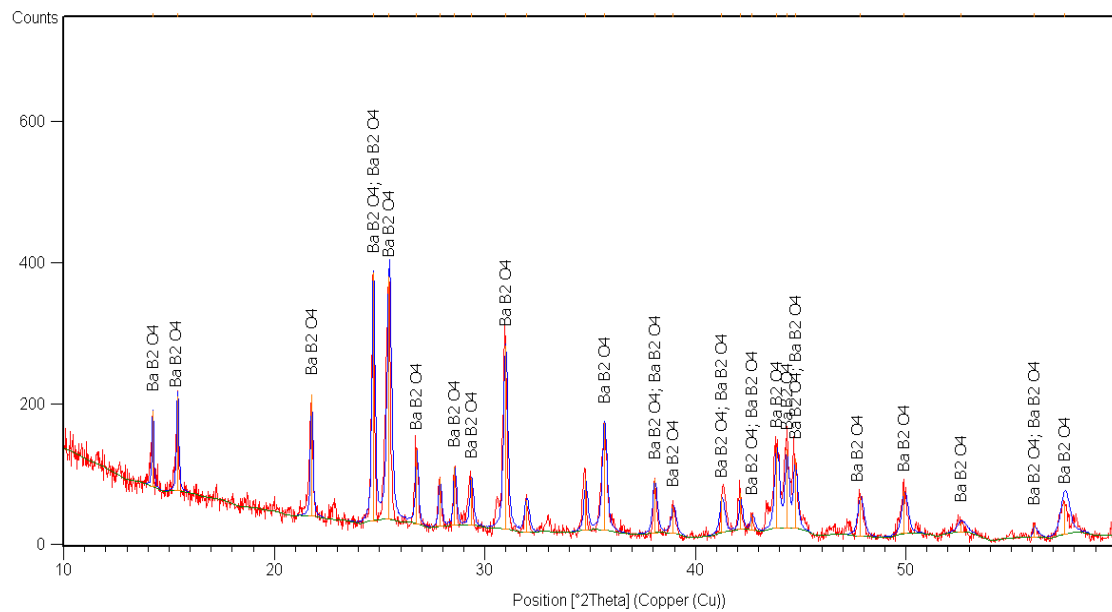
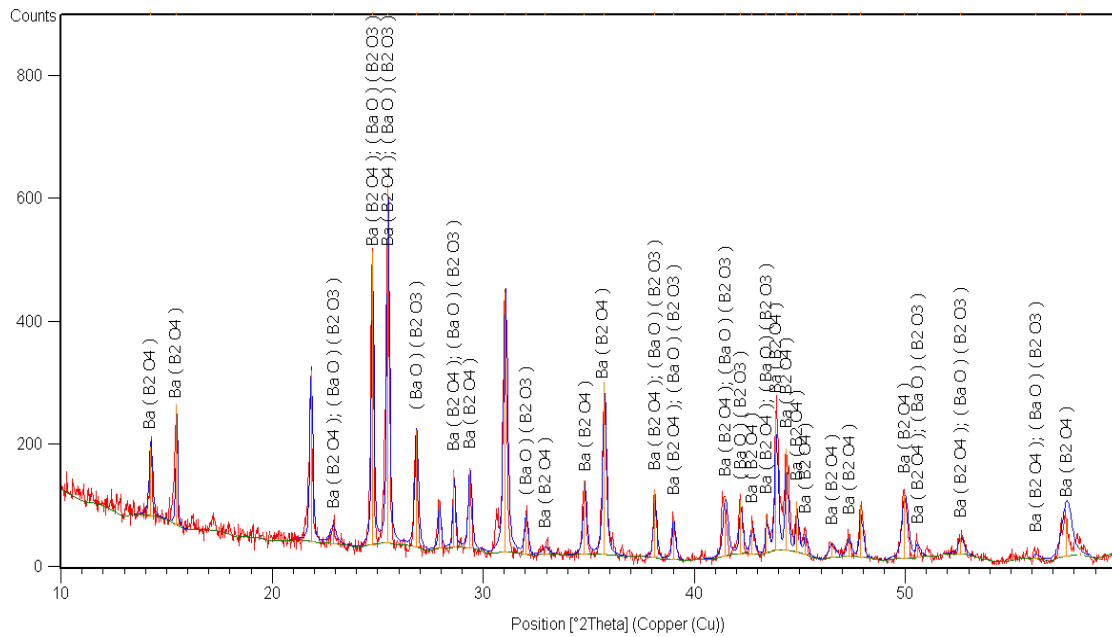
yükselmeye paralel olarak, XRD analizinde sadece rombohedral sistemde şekillenen, uzay grubu R3c olan BaB_2O_4 'e ait pikler tespit edilmiştir ve ikincil fazlara ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Dolayısıyla 265 °C'de başlayan rombohedral kristal sistemine geçişin, 620 °C'da tamamlandığı anlaşılmaktadır. Numuneye ait karakteristik pikler sırasıyla, 31,0396° (%100), 25,4809° (%98) ve 24,7420° (%64) difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.



Şekil 7. 172 265 °C'de kalsine edilen D314'ün XRD paterni



Şekil 7. 173 458 °C'de kalsine edilen D314'ün XRD paterni



750°C’de kalsine edilen numunede kaydedilen difraksiyon piklerinin tamamı R3c uzay grubunda, rombohedral kristal sistemi ile şekillenen 01-085-0914 ve 00-015-0862 PDF numaralı BaB₂O₄ kristal fazına aittir ve ikincil fazlara ait herhangi bir pik tespit edilmemiştir (Şekil 7.175). 750 °C’lık sıcaklığın ürünün kristal sistemini deforme edici bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

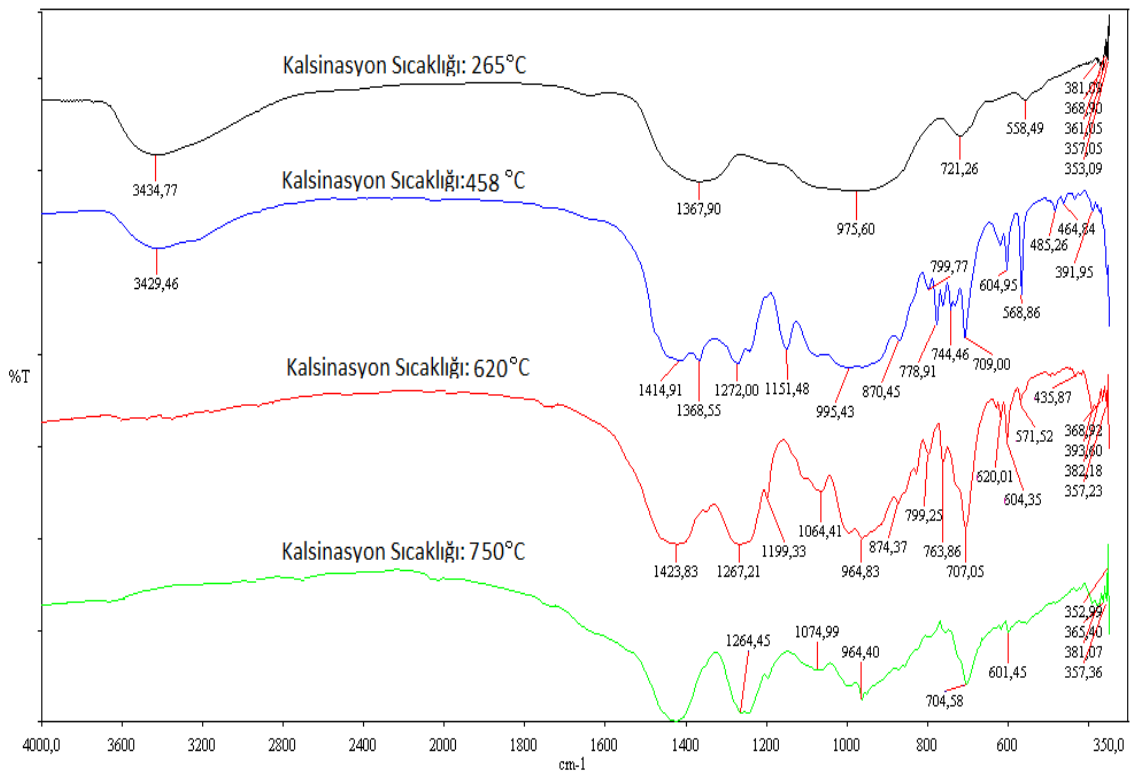
Numunenin tespit edilen karakteristik pikleri sırasıyla, 25,4437° (%100), 30,9717° (%66) ve 24,6882° (%63) difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.

Kalsine edilen ürünün kimyasal yapısı ile ilgili karakterizasyonlar FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.176'da görülen FTIR analiz sonucuna göre tüm numuneler birbirleriyle yapısal benzerlikler içermektedir.

265 °C ve 458 °C'de kalsine edilmiş numunelerde gözüken 3600 - 3300 cm^{-1} band bölgesindeki pikler O-H gerilim pikleridir.

265 °C ve 458 °C'de kalsine edilmiş numunelerde bahsedilen band bölgesinde piklerin olması ve 620 ile 750 °C'lerde kalsine edilen numunelerde bu piklerin ortadan kalkması, termogravimetrik analizlerle uyuşmakta ve yapıdaki suyun 620 °C uzaklaştığını göstermektedir.

1450 – 1300 cm^{-1} band aralığı içindeki pikler asimetrik $\text{B}_3\text{-O}$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve kalsinasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olmadan bütün numunelerde de belirgin pikler kaydedilmiştir.



Şekil 7. 176 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D314 numunesinin FTIR sonucu

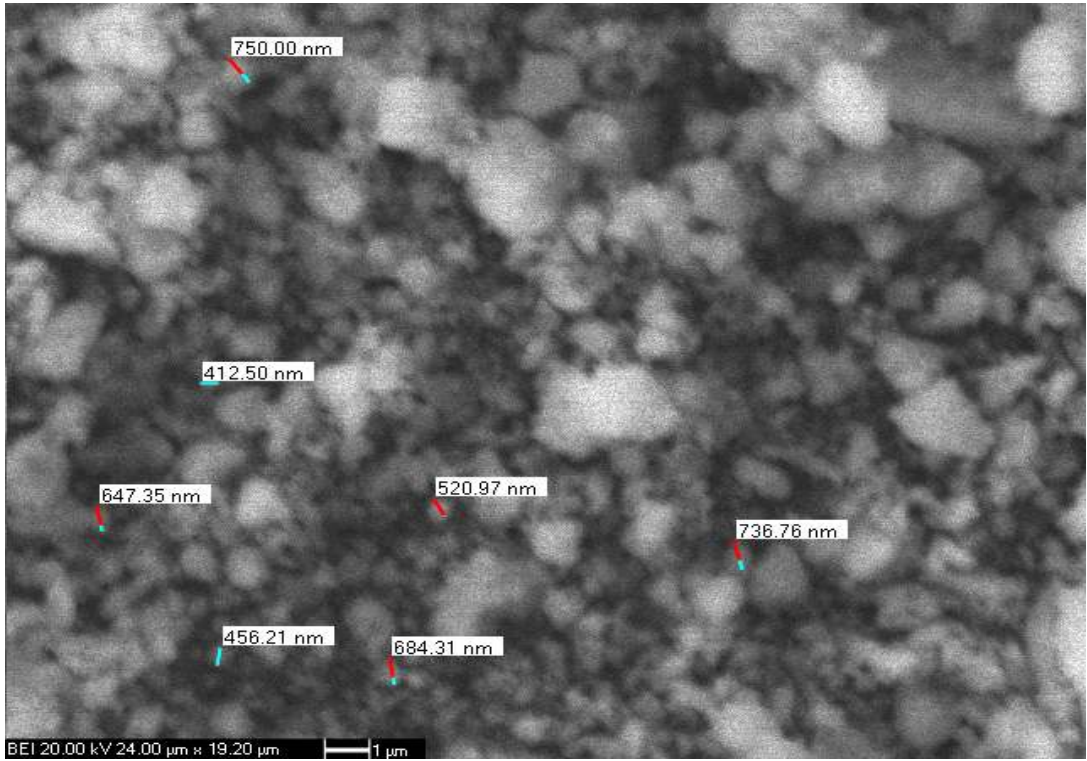
1150 – 1000 cm^{-1} aralığında tespit edilmiş pikler asimetrik $\text{B}_4\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir. 960 – 890 cm^{-1} band aralığında kaydedilmiş olan pikler simetrik $\text{B}_3\text{-O}$

titreşimlerini göstermektedir. $890 - 740 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge B_4-O simetrik gerilimlerinden oluşan pikleri içerir .

$750 - 620 \text{ cm}^{-1}$ band aralığı düzlem dışı B_3-O bükülmelerini gösterir ki, kalsine edilen beş numunede de bu bölgede pikler kaydedilmiştir. Ancak $265 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilen numunede gözlenen pik sayısı daha azdır. $590 - 510 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlemlenen pikler B_3-O ve B_4-O bükülmelerinden kaynaklanmaktadır ve sadece $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilmiş numunede gözükmemektedir.

$500 - 380 \text{ cm}^{-1}$ band aralığında tanımlanan pikler B_4-O bükülmelerine aittir. Ayrıca $570-460\text{cm}^{-1}$ bölgesindeki pikler $Ba-O$ bağlarını göstermektedir. FT-IR analizi neticesinde BaB_2O_4 yapısının oluştuğu görülmektedir.

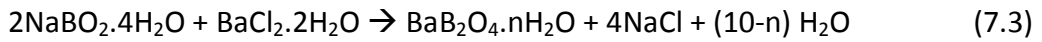
BDH ve baryum klorür dihidratın reaktan olarak kullanıldığı mikrodalga destekli reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin nano yapıları SEM analizi ile tespit edilmiştir. Şekil 7.177'de D314 kodlu numunenin SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 7. 177 D314 kodlu ürünün SEM görüntüsü (x5000 büyütme)

7.3.3 Mikrodalga Destekli Yöntem ile SMT'den Baryum Metaborat Üretimi

Baryum Metaboratın mikrodalga üretim yöntemi kullanılarak elde edilmesi amacıyla eşitlik 7.3'de ifade edilen reaksiyon mekanizmasına göre bor kaynağı olarak kullanılan SMT stokiometrik oranlarda baryum klorür dihidrat ile karıştırılarak mikrodalga sentezi için hazır hale getirilmiştir. Ayrıca ortam pH'nın baryum metaborat oluşumuna uygun hale getirilmesi amacıyla hazırlanmış olan NaOH çözeltisi ile birlikte karışımı nemlendirmek ve homojen reaksiyon ortamı oluşturmak için gerekli miktarda saf su, reaksiyon başlamadan hemen önce reaktöre ilave edilmiştir.



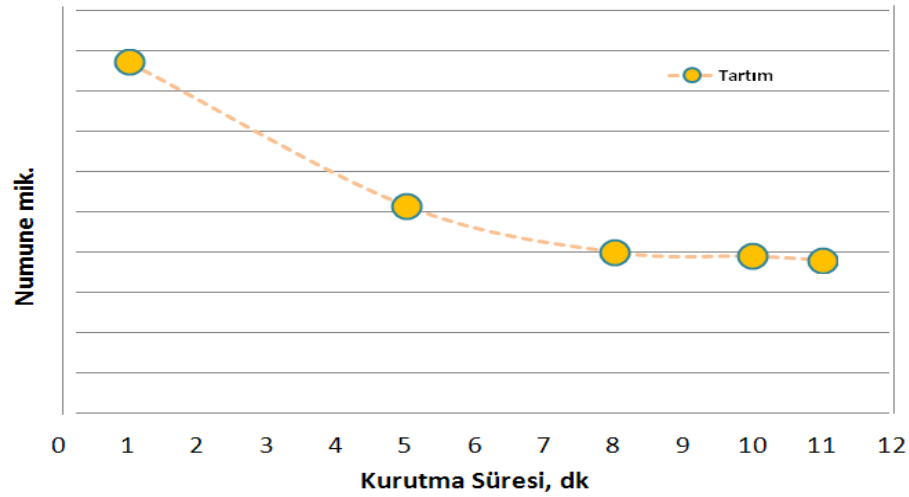
Mikrodalga yöntemi kullanılarak yapılan üretimlerde 270W, 360W ve 600W'lık farklı güç seviyelerinde çalışılmış ve herbir güç seviyesi için çeşitli reaksiyon süreleri seçilmiştir. Mikrodalga güç ve reaksiyon süresinin üretim verimi üzerindeki etkileri gözlemlenerek verim açısından en uygun süre ve güç belirlenmiştir.

Bu amaçla, 270W mikrodalga gücünde 1, 2, 3, 4, 5, 8 ve 10 dk reaksiyon sürelerinde deneyler yapılmıştır. 360W'lık mikrodalga güç seviyesinde 1, 2, 3, 4, 5 ve 8dk'lık reaksiyon sürelerinde çalışılmış, 600W'lık güçte ise 1, 2, ve 3 dk'lık reaksiyon süreleri seçilmiştir.

Reaksiyonların ardından elde edilen numuneler, saf su ile yıkanarak bünyelerinde olması muhtemel kalıntılardan arındırılmış ve ardından konvensiyonel ısıtıcı kullanılmadan, yine mikrodalga yöntem tercih edilerek kurutulmuşlardır.

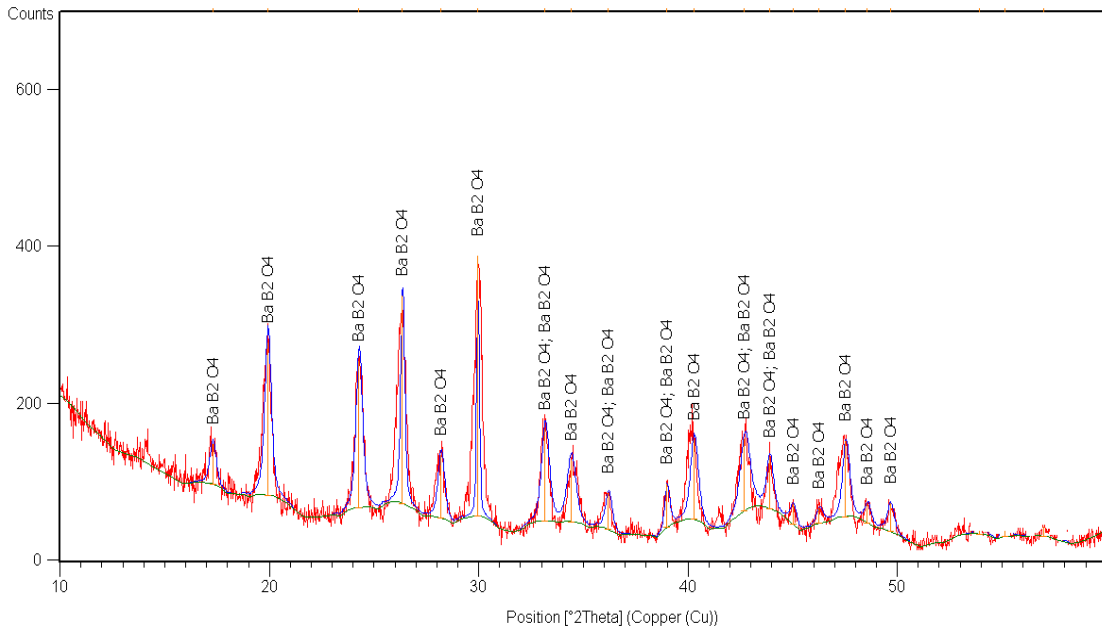
Optimum kurutma zamanının belirlenmesinde, numunenin sabit tartıma geldiği nokta esas alınmıştır. Şekil 7.178'de grafiksel olarak gösterilen kurutma eğrisinde, herbir kurutma zamanının ardından numuneler desikatöre alınarak soğuması beklenmiş ve ardından tartılarak elde edilen veriler grafiğe geçilmiştir.

Yıkayıp kurumaya alınan tüm numunelerin sabit tartıma gelmeleri için 8 dk'lık sürenin yeterli olduğu tespit edilmiş, SMT ile baryum metaborat üretim yönteminde saflaştırmak amacı ile yıkanan numunelerin kurutma süresi 8 dk olarak belirlenmiştir.

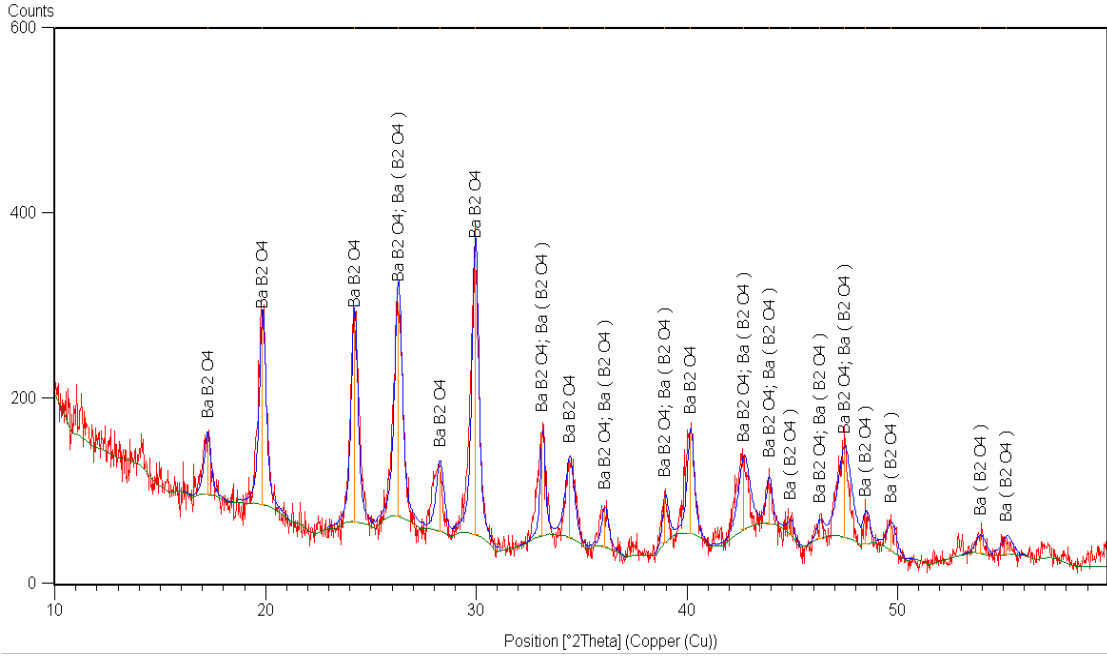


Şekil 7. 178 Mikrodalga reak.sonrası yıkanan numunenin kurutma eğrisi (BK: SMT)

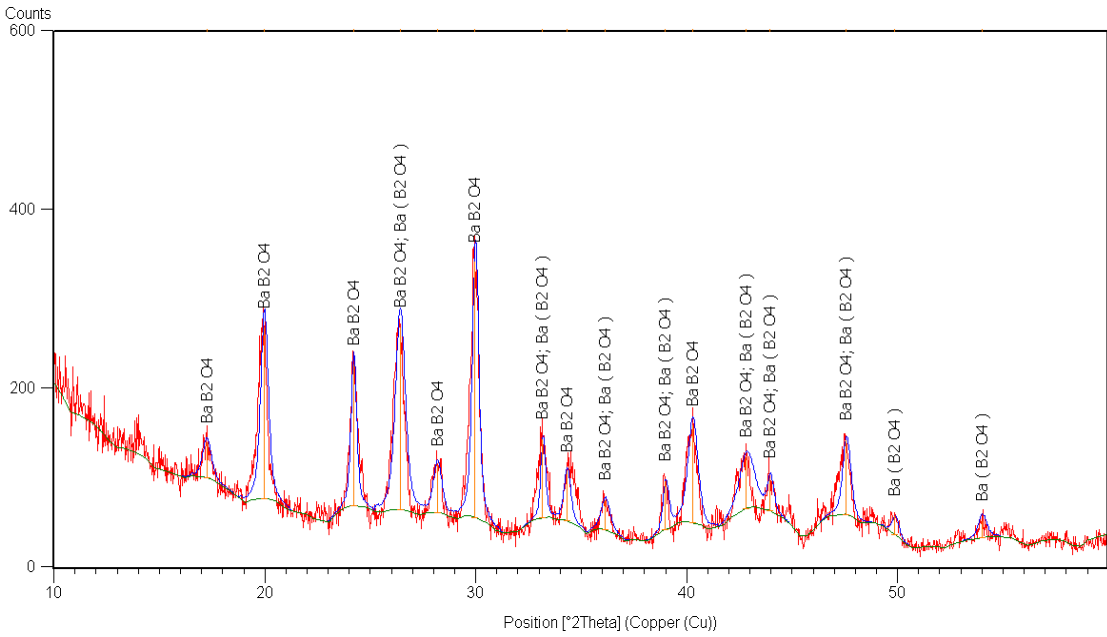
270W'lık mikrodalga güç seviyesinde, 5dk'lık reaksiyon süresine kadar olan sürelerin reaktöre ilave edilen sıvının buharlaşması için yeterli olmadığı görülmüştür. Reaktörden alınan ürünler, saflaştırılmak üzere yıkandığında, büyük bir kısmının çözünerek yıkama suyuna geçtiği anlaşılmıştır. Bu sebeple üretimin tam anlamıyla gerçekleşmemiş olduğu kabul edilmiştir. Şekil 7.179'de 270W mikrodalga gücünde 5 dk'lık reaksiyon süresi sonunda elde edilmiş numunenin XRD paterni görülmektedir. 5dk'lık reaksiyon süresi ve 270W mikrodalga enerjisi altında reaksiyonun istenilen düzeyde gerçekleşmiş olduğu XRD analizinden anlaşılmaktadır. Belirtilen reaksiyon şartları altında yapılan üretimde %61'lik verime ulaşılmıştır.



Şekil 7. 179 270W ve 5dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT)



Şekil 7.180 270W ve 8dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT)



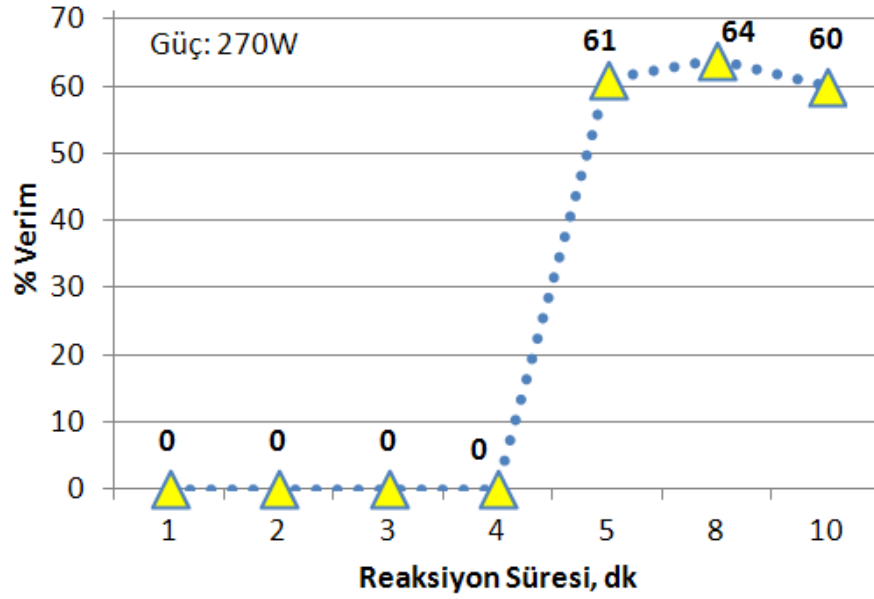
Şekil 7.181 270W ve 10 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT)

Reaksiyon süresinin arttırılarak 8 ve 10dk'ya çıkartıldığı deneylerden elde edilen ürünlerin kristal yapılarında, artan süre ile ilişkilendirilebilecek herhangi bir olumsuz etki gözlenmemiştir. 8 ve 10 dk'lık reaksiyon sürelerinde elde edilen ürünlerin XRD paternleri sırasıyla Şekil 7.180 ve Şekil 7.181'de görülmektedir.

Şekil 7.182'de 270W'lık mikrodalga gücünde reaksiyon süresindeki değişime karşı üretim verimlerindeki değişikliği ifade eden grafik verilmiştir. 270W'lık mikrodalga gücünde reaksiyon süresinin arttırılarak 8dk'ya çıkartılmasının üretim verimini sadece

%3 arttırdığı görülmüştür. 10 dk'lık reaksiyon süresi sonunda %60'lık verim ile üretim gerçekleştirilmiştir. 8dk'lık reaksiyon süresinin ardından verim değeri azalma eğilimine girdiğinden, 10dk üzerindeki sürelerde üretim yapılmamıştır. Elde edilen numunelere ait kristal faz sonuçları çizelge 7.39'de gösterilmektedir.

270W'lık mikrodalga güç seviyesinde en yüksek verim ile üretilen numuneye ait %100'lük XRD piki 29,9280° 2θ açısında tespit edilmiştir.

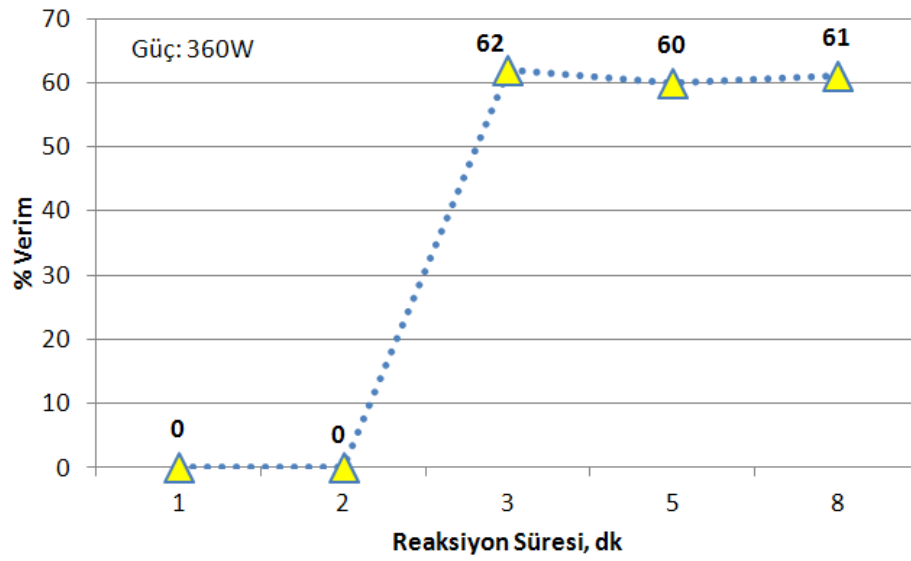


Şekil 7. 182 270W'da reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: SMT)

Çizelge 7. 39 270W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları

Bor Kaynağı / Reaksiyon Süresi	Kristal Faz	Kimyasal Formül	PDF No
SMT / 5 dk.	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 00-024-0086
SMT / 8 dk.	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 01-080-1489
SMT / 10 dk.	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181 01-080-1489

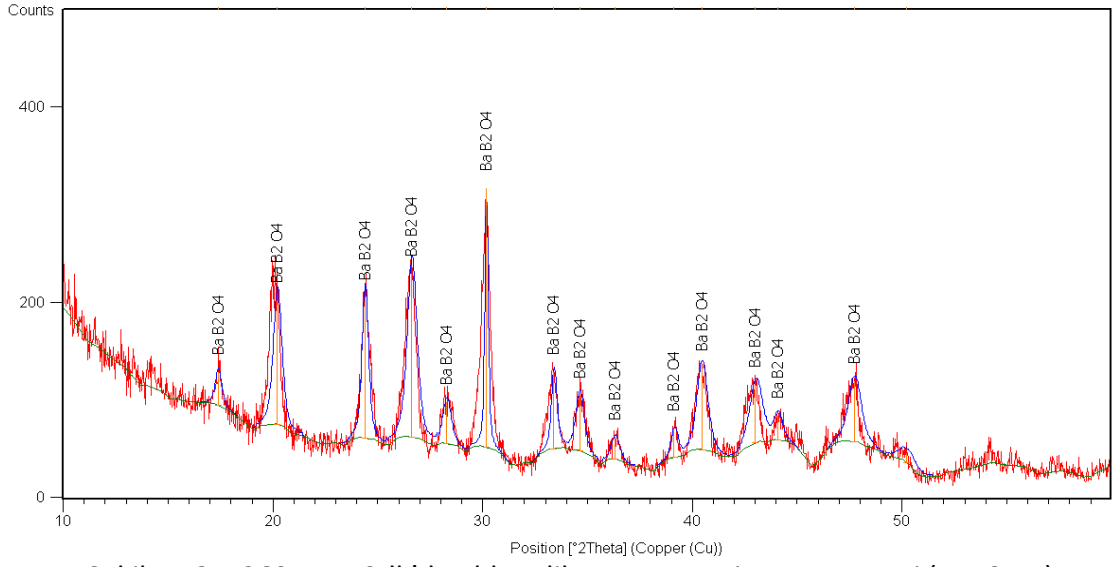
360W'lık mikrodalga güç seviyesinde 1 ve 2 dk'lık sürelerde, reaktöre ilave edilen sıvıların buharlaşmasının tam olarak gerçekleşmediği görülmüştür. Elde edilen ürünler verim hesabı yapılmak üzere yıkandığında, numunenin büyük bir kısmının çözünerek uzaklaştığı tespit edilmiş, dolayısıyla üretimin gerçekleşmemiş olduğu anlaşılmıştır . 3, 5 ve 8 dk'lık reaksiyon sürelerinde elde edilen numunelere ait kristal faz sonuçları çizelge 7.40'da verilmiştir. 360W'lık güç seviyesinde, reaksiyon süresine karşılık elde edilen üretim verimleri şekil 7.183'de gösterilmiştir. Belirlenen reaksiyon süreleride üretilmesi hedeflenen kristal yapı elde edilmiş (Şekil 7.184, 7.185 ve 7.186) ve 3dk sonunda %62'lik verime ulaşıldığı görülmüştür.



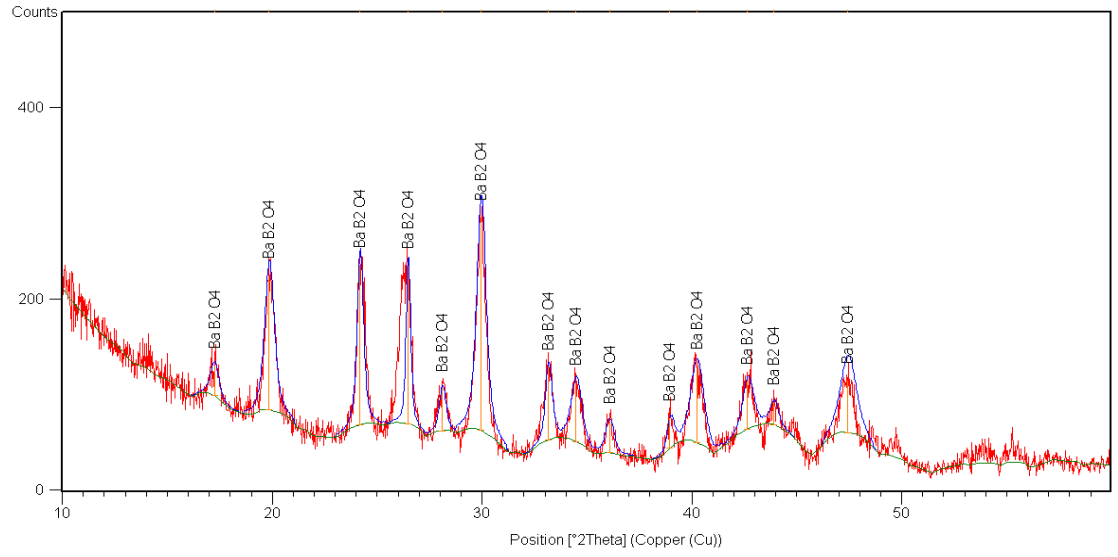
Şekil 7. 183 360W'da reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: SMT)

Çizelge 7. 40 360W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları

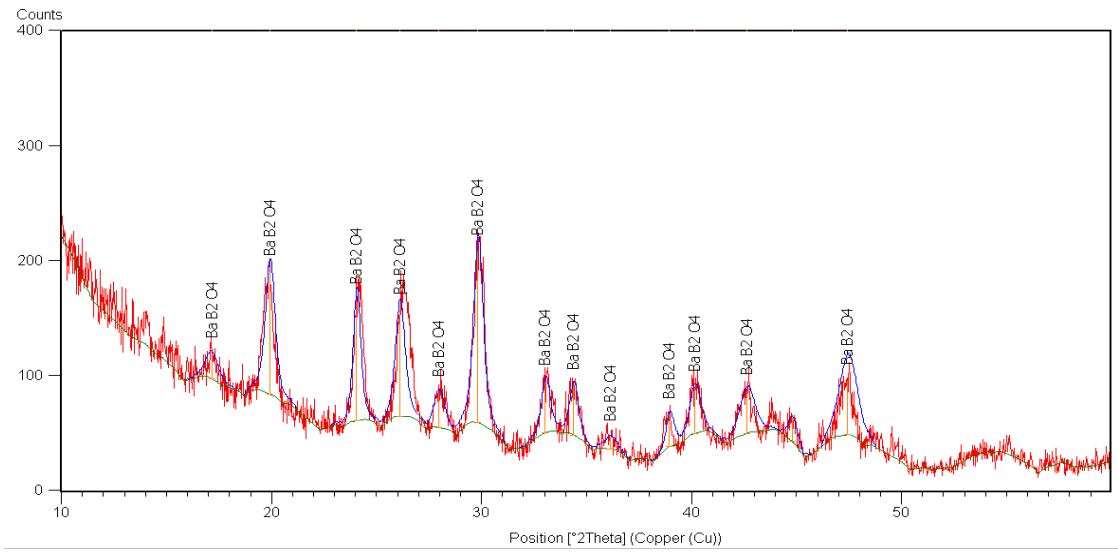
Bor Kaynağı / Reaksiyon Süresi	Kristal Faz	Kimyasal Formül	PDF No
BDH / 3 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
BDH / 5 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
BDH / 8 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181



Şekil 7.184 360W ve 3dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT)



Şekil 7.185 360W ve 5dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:SMT)

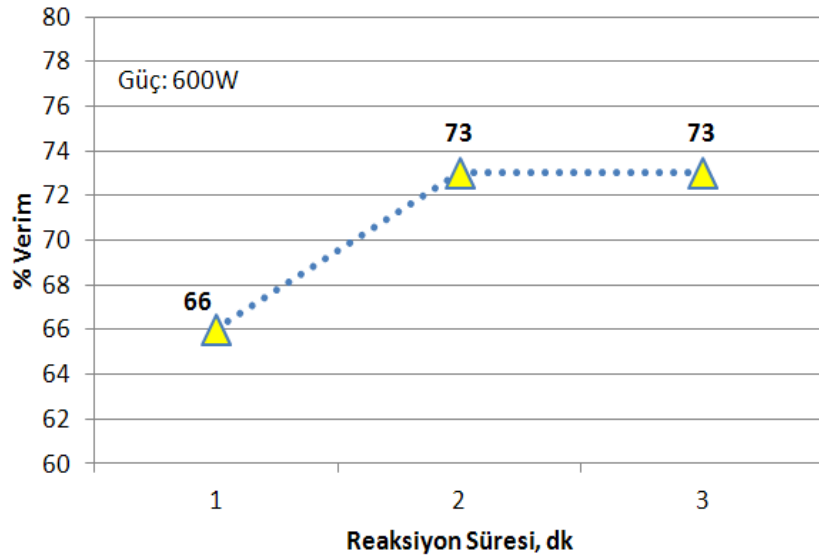


Şekil 7.186 360W ve 8 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK:SMT)

600W'lık mikrodalga güç seviyesinde 1, 2 ve 3 dk'lık reaksiyon sürelerinde üretilen numunelere ait kristal faz sonuçları çizelge 7.41'de görülmektedir. Şekil 7.187 'de 600W'lık mikrodalga güçte, reaksiyon süresine karşı verimdeki değişimi gösteren grafik verilmiştir.

Çizelge 7. 41 600W'da farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal faz sonuçları

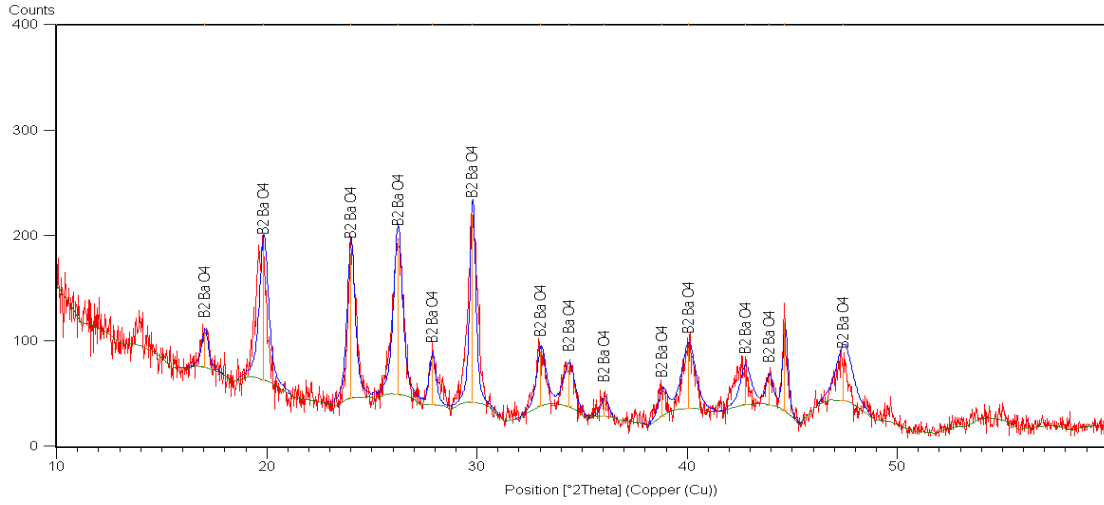
Bor Kaynağı / Reaksiyon Süresi	Kristal Faz	Kimyasal Formül	PDF No
BDH / 1 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
BDH / 2 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181
BDH / 2 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-035-0181



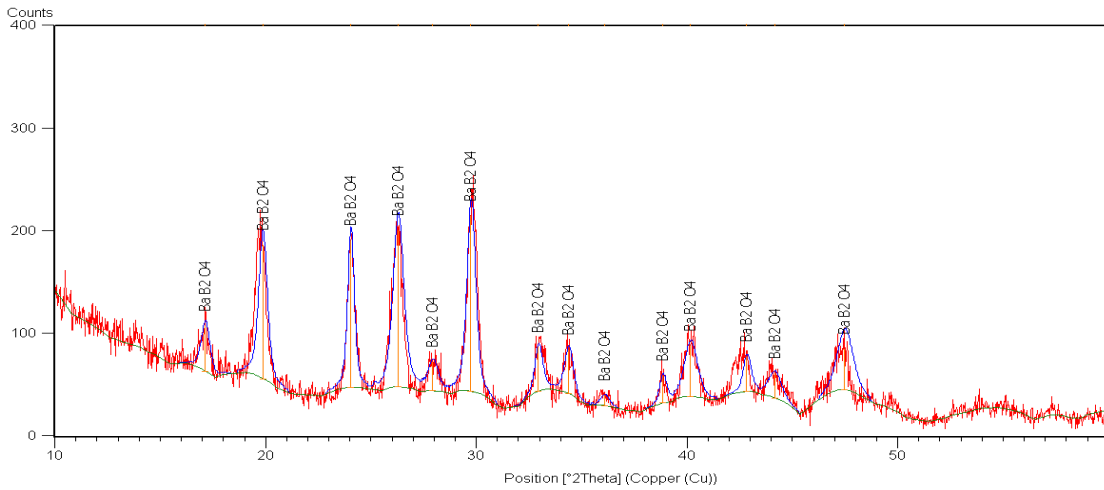
Şekil 7. 187 600W'da reaksiyon sürelerine göre üretim verimleri (BK: SMT)

Şekil 7.187'de verilen grafik incelendiğinde, 600W'lık mikrodalga güç seviyesinde 1dk'lık reaksiyon süresinde elde edilmiş verim %66 iken artan süreyeyle birlikte verim değerinde de bir yükselme gözlenmiş ve 2dk'lık reaksiyon süresi sonunda %73'lük üretim verimi ile ürün elde edilmiştir. Reaksiyon süresi artırılarak 3 dakikaya gelindiğinde, verim değerinde herhangi bir değişme tespit edilmemiştir. 1, 2 ve 3dk'lık reaksiyon sürelerinde elde edilmiş numunelere ait XRD paternleri sırasıyla Şekil 7.188, 7.189 ve 7.190'da görülmektedir. Numunelerin XRD analizleri incelendiğinde, 600W

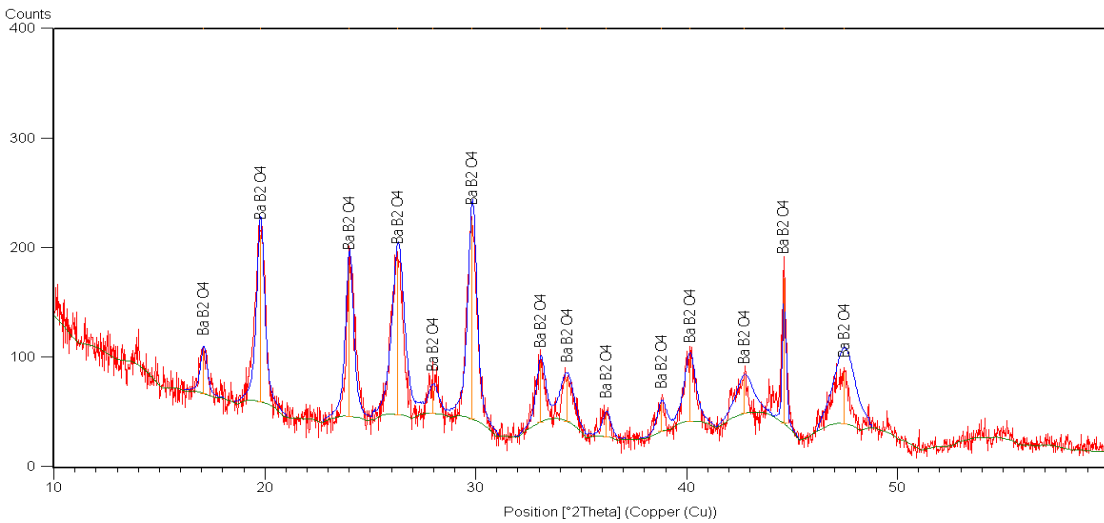
mikrodalga güç seviyesinin, kristal yapı üzerinde herhangi bir deformasyona yada amorflaşmaya neden olmadığı görülmüştür.



Şekil 7.188 600W ve 1 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT)



Şekil 7.189 600W ve 2 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT)

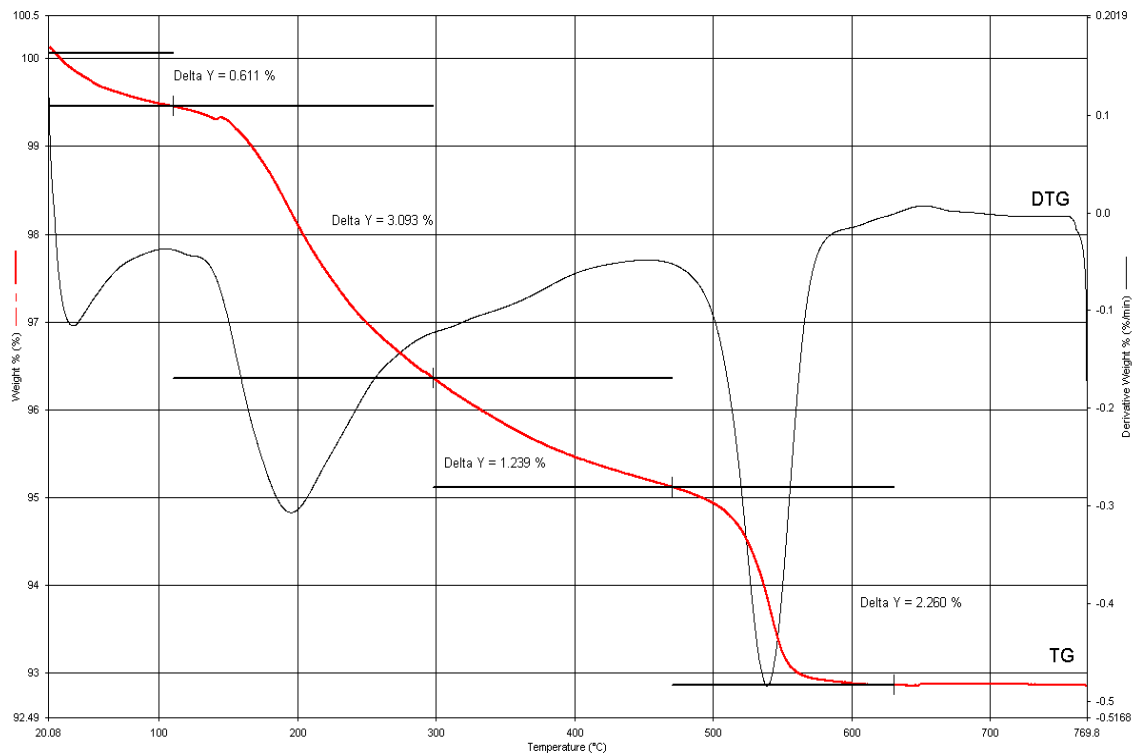


Şekil 7.190 600W ve 3 dk'da elde edilen numunenin XRD paterni (BK: SMT)

270, 360 ve 600W'lık güç seviyelerinde yapılmış olan deneylerin ardından, elde edilen verimler karşılaştırıldığında en yüksek verim olan % 73 değerine 600 W mikrodalga gücünde, 2dk'lık reaksiyon sonunda ulaşıldığı görülmüştür.

Numunelerin termogravimetrik analizleri yapıldığında, ürün yapısında bir mol su bulunduğu hesaplanmıştır. Örnek olarak, Şekil 7.191'de 600W'lık mikrodalga güç seviyesinde, 2dk'lık reaksiyon süresi sonunda elde edilen numunenin (Numune kodu D313) TG ve DTG eğrileri görülmektedir. 20 - 770 ° C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızıyla platin kroze de gerçekleştirilen analiz sonunda elde edilen TG ve DTG eğrilerinden, bir mol suyun yapıdan kademeli olarak uzaklaştığı belirlenmiştir. 20 °C'den 293 °C sıcaklığa kadar yapıdaki toplam suyun % 3,70'inin uzaklaştığı tespit edilmiştir. 293 - 470 °C aralığında % 1,24 'lık kütle kaybı kaydedilmiştir. 470 - 630 °C aralığında % 2,26 'lık bir kütle kaybı olduğu görülmüştür (Şekil 7.191) .

293, 470 ve 630 °C sıcaklıklarda numuneler iki saat boyunca platin krozelerde kalsine edilmişlerdir. 630 °C'nin üzerinde sıcaklık etkisi ile kristal yapıdaki değişimi gözlemek için numune 750 °C'de de kalsine edilmiştir. Ardından yapılan XRD analizleriyle faz tanımlamaları yapılmıştır (çizelge 7.42).



Şekil 7.191 D313 kodlu numunenin termogravimetrik analiz sonucu

Çizelge 7. 42 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen D313'ün kristal fazları

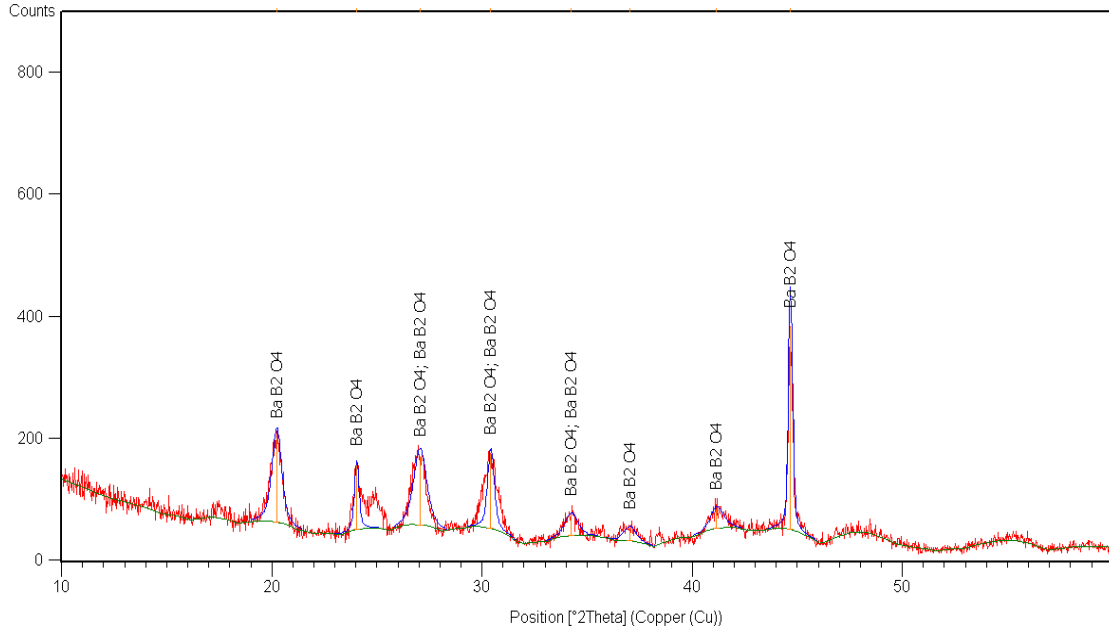
Kalsinasyon Sıcaklığı	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO
293 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-015-0862
470 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄ BaB ₈ O ₁₃ Ba ₃ B ₂ O ₆	01-080-1489 01-071-2184 01-074-0564 00-044-0584
630 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-085-0914
750 °C	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-085-0914

Şekil 7.192'de 293 °C' de kalsine edilmiş numunenin XRD paterni görülmektedir. 293 °C'lik sıcaklıkta numunenin kristal yapısının rombohedral sistemde şekillenmeye başladığı görülmektedir. Ancak tespit edilen piklerin sayısının çok az olduğu dikkate alındığında 293 °C'lik sıcaklıkta rombohedral kristal sisteme geçişin, yapısal deformasyonu da beraberinde getirdiği düşünülmektedir. Tespit edilen 00-015-0862 PDF numaralı kristal faz rombohedral kristal sistemine sahip, R* uzay grubunda şekillenen ve uzay grup numarası 148 olan BaB₂O₄ kristal fazına aittir.

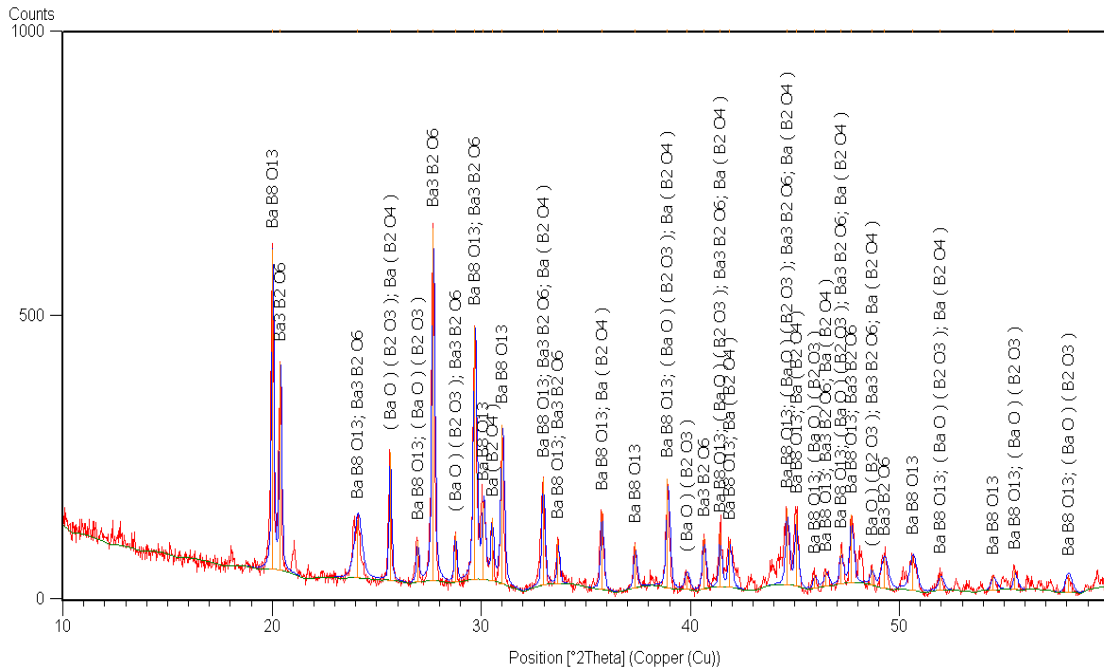
Kalsinasyon sıcaklığı 470 °C'ye yükseltildiğinde, rombohedral kristal sisteminde şekillenen BaB₂O₄'e ait piklerin sayısında belirgin bir artış olduğu görülmektedir. R3C uzay grubunda, 161 uzay numaralı BaB₂O₄ (PDF No: 01-080-1489 ve 01-071-2184) yanında ikincil fazlara ait pikler de tespit edilmiştir (Şekil 7.193). Dolayısıyla 470 °C'lik sıcaklığın kristal yapıda bir geçiş kademesi olduğu görülmektedir.

Şekil 7.194'de 630 °C'de kalsine edilmiş ürünün XRD paterni görülmektedir. 630 °C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi ile yapıda bulunan kristal suyun uzaklaşmasının kristal yapısı üzerindeki etkileri XRD analizi ile belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığındaki yükselmeye paralel olarak, XRD analizinde sadece rombohedral sistemde şekillenen,

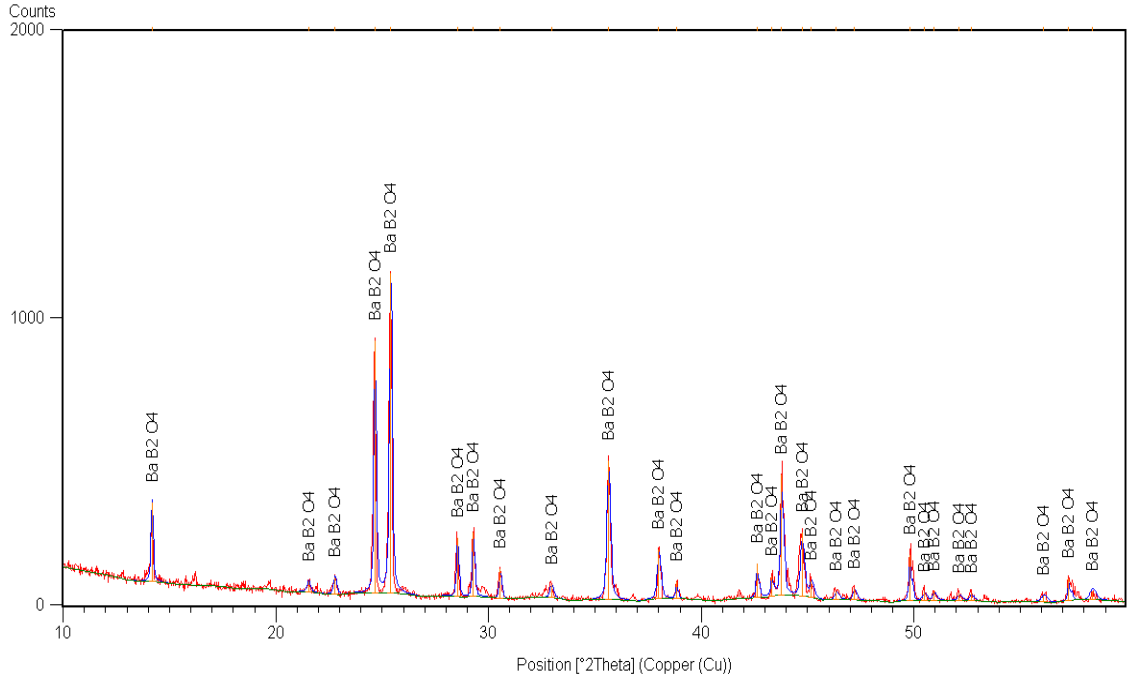
uzay grubu R3c ve uzay numarası 161 (PDF No: 01-085-0914) olan β -BaB₂O₄'e ait pikler tespit edilmiştir ve ikincil fazlara ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. 293 °C'de başlayan rombohedral kristal sistemine geçişin, 620 °C'da tamamlandığı anlaşılmaktadır. Numuneye ait karakteristik pikler sırasıyla, 25,3906° (%100), 24,6470° (%63) ve 35,6348° (%52) 2 θ açılarında kaydedilmiştir.



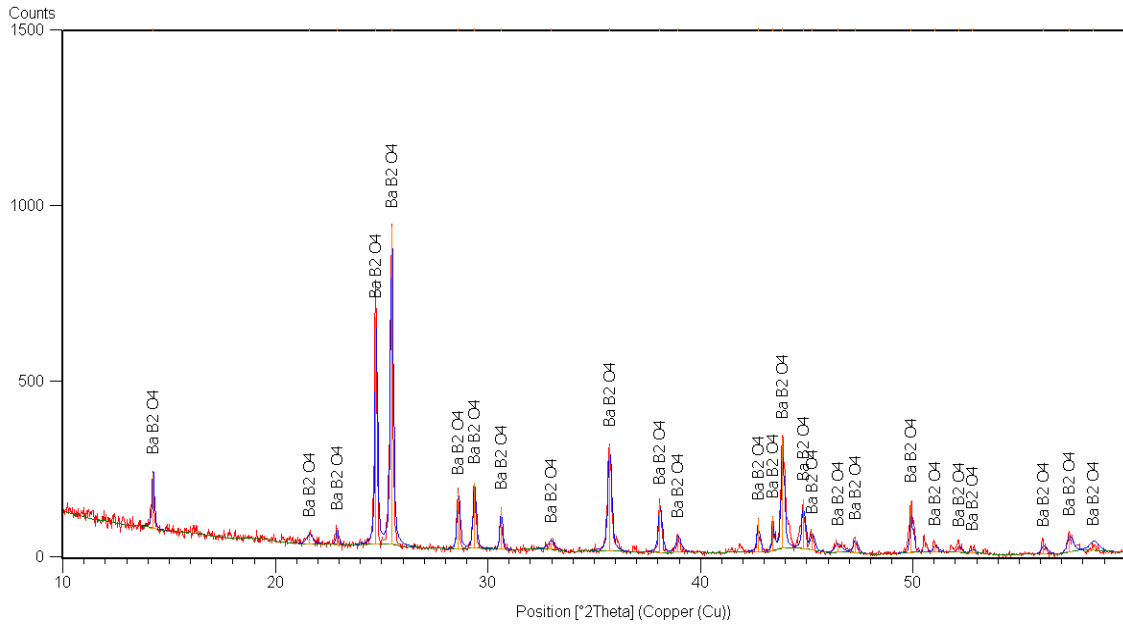
Şekil 7. 192 293 °C'de kalsine edilen D313'ün ürünün XRD paterni



Şekil 7. 193 470 °C'de kalsine edilen D313'ün ürünün XRD paterni



Şekil 7. 194 630 °C'de kalsine edilen D313'ün ürünün XRD paterni



Şekil 7. 195 750 °C'de kalsine edilen D313'ün ürünün XRD paterni

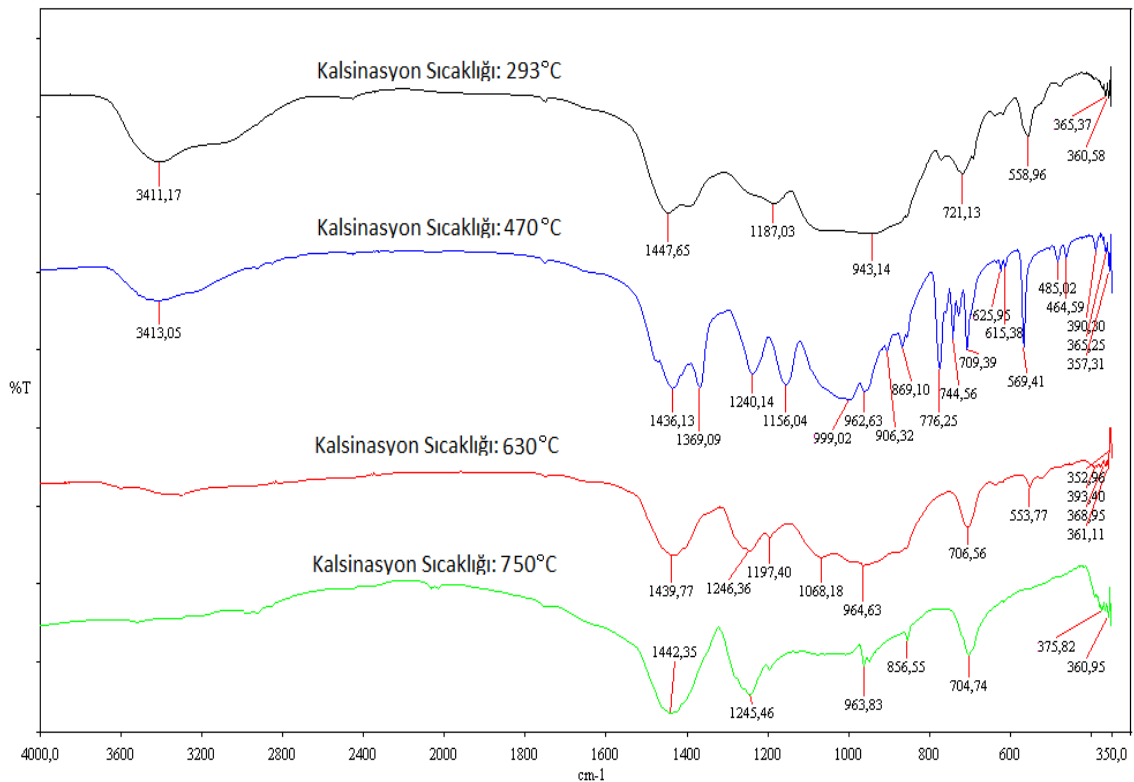
750°C'de kalsine edilen numunede kaydedilen difraksiyon piklerinin tamamı R3c uzay grubunda, rombohedral kristal sistemi ile şekillenen 01-085-0914 PDF numaralı β -BaB₂O₄ kristal fazına aittir ve ikincil fazlara ait herhangi bir pik tespit edilmemiştir (Şekil 7.195). 750 °C'lık sıcaklığın ürünün kristal sistemini deforme edici bir etkisinin olmadığı görülmüştür. XRD analizinde numunenin karakteristik pikleri sırasıyla, 25,4620° (%100), 24,7231° (%57) ve 35,7174° (%40) difraksiyon açılarında kaydedilmiştir.

Kalsine edilen ürünün kimyasal yapısı ile ilgili karakterizasyonlar FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.196’da verilen FTIR analiz sonucunda bütün numunelerin birbirleriyle yapısal benzerlikler içerdikleri görülmektedir.

293 °C ve 470 °C’de kalsine edilmiş numunelerde gözüken 3600 - 3300 cm^{-1} band bölgesindeki pikler O-H gerilim pikleridir.

293 °C ve 470 °C’de kalsine edilmiş numunelerde 3600 – 3300 cm^{-1} bölgesinde piklerin olması ve 630 ile 750 °C’lerde kalsine edilen numunelerde bu piklerin ortadan kalkması, termogravimetrik analizlerle uyuşmakta ve yapıdaki suyun 630 °C uzaklaştığını göstermektedir.

1450 – 1300 cm^{-1} band aralığı içindeki pikler asimetrik $\text{B}_3\text{-O}$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve kalsinasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olmadan bütün numunelerde de belirgin pikler kaydedilmiştir.



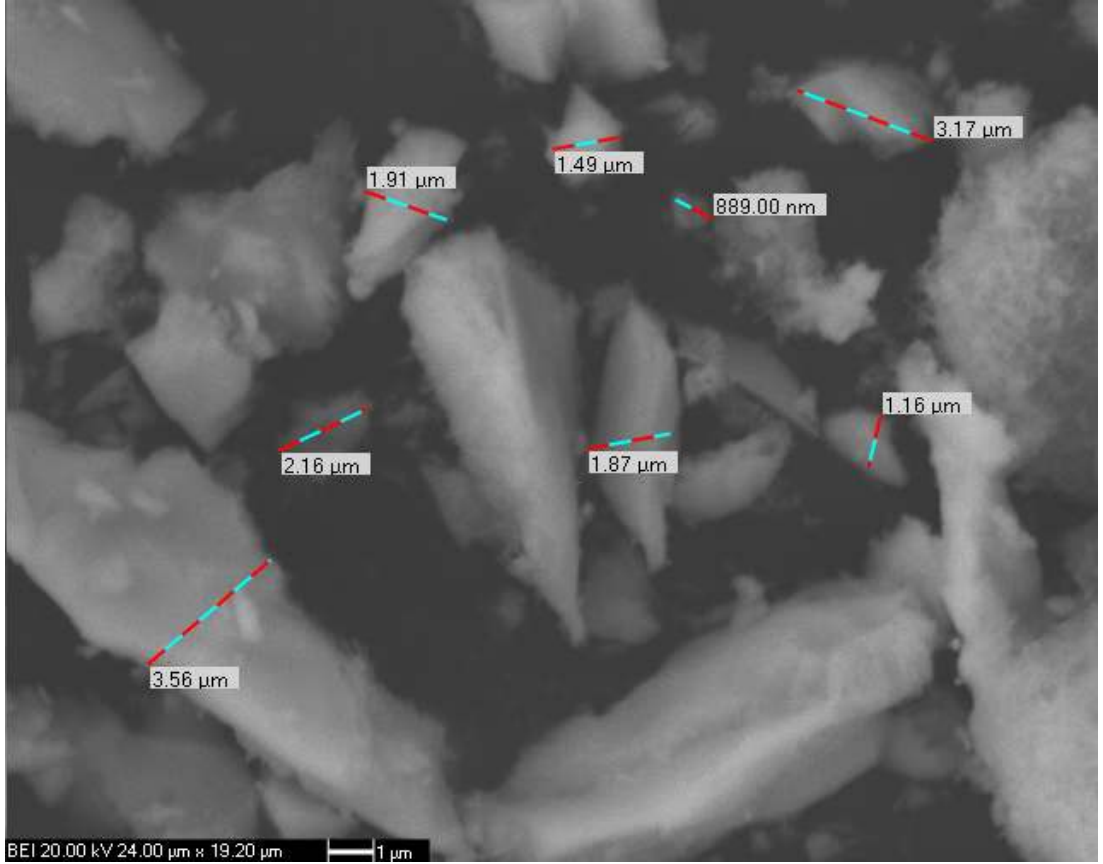
Şekil 7. 196 Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş D313 numunesinin FTIR sonucu

1150 – 1000 cm^{-1} aralığında tespit edilmiş pikler asimetrik $\text{B}_4\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir. 960 – 890 cm^{-1} band aralığında kaydedilmiş olan pikler simetrik $\text{B}_3\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir. 890 - 740 cm^{-1} arasındaki bölge $\text{B}_4\text{-O}$ simetrik

gerilimlerinden oluşan pikleri içerir . 750 – 620 cm^{-1} band aralığı düzlem dışı $\text{B}_3\text{-O}$ bükülmelerini gösterir ki, kalsine edilen tüm numunelerde de bu bölgede pikler kaydedilmiştir. Ancak 470 $^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilen numunede gözlenen piklerin sayısı oldukça fazladır. 590 – 510 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen pikler $\text{B}_3\text{-O}$ ve $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerinden kaynaklanmaktadır ve 293, 470 630 $^{\circ}\text{C}$ 'lerde kaydedilmelerine karşı, 750 $^{\circ}$ 'de kalsine edilen numunede bu band bölgesindeki piklere rastlanmamıştır.

500 – 380 cm^{-1} band aralığında tanımlanan pikler $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerine aittir. Ayrıca 570-460 cm^{-1} bölgesindeki pikler Ba-O bağlarını göstermektedir. FT-IR analizi neticesinde BaB_2O_4 yapısının oluştuğu görülmektedir.

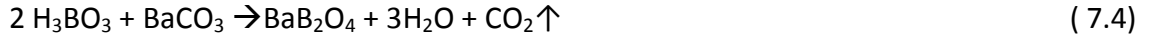
Borik asit ve baryum klorür dihidratın reaktan olarak kullanıldığı mikrodalga destekli reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin mikro yapıları SEM analizi ile tespit edilmiştir. Şekil 7.197'de D313 kodlu ürünün 630 $^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilmiş numunesinin SEM kayıtları verilmiştir.



Şekil 7.197 D313 kodlu ürünün SEM görüntüsü (x5000 büyütme)

7.4 Katı Hal Sentez Yöntemiyle Baryum Metaborat Üretimi

Eşitlik 7.4'te ifade edilmiş olan reaksiyon denkleminde göre stokiometrik oranlarda BaCO_3 ve H_3BO_3 alınmış ve reaksiyon öncesinde bilyalı değermende ayrı ayrı öğütülmüşlerdir. Ardından 900 ve 1100 °C'de 30, 60 ve 120 dk'lık sürelerde üretim yapılmıştır.

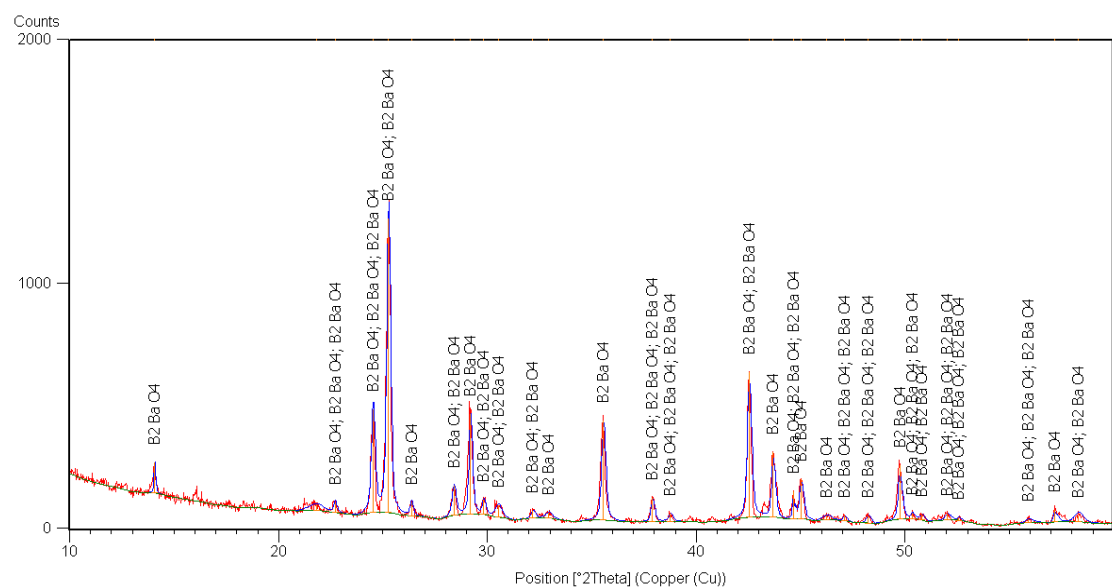
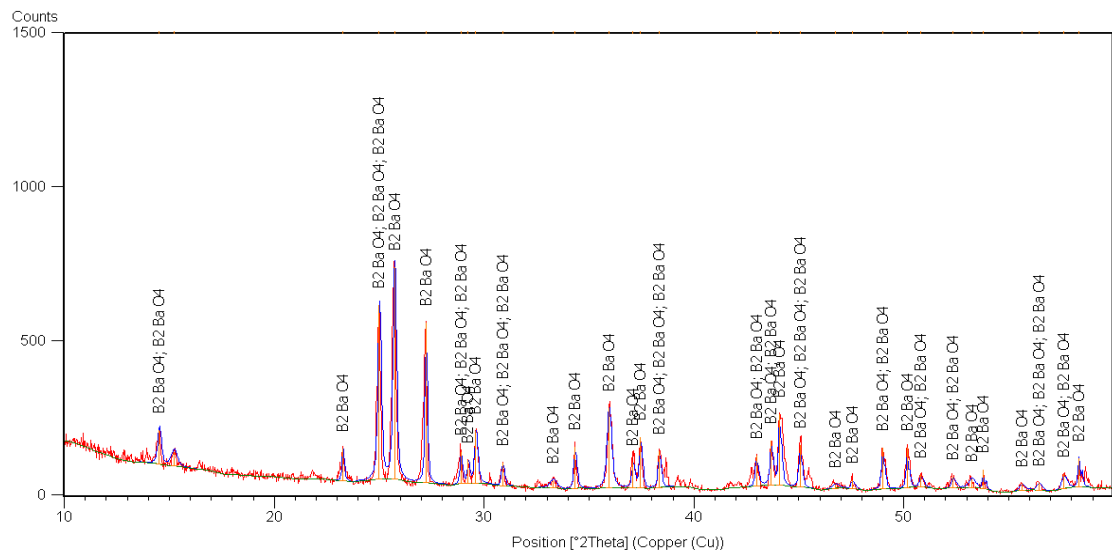
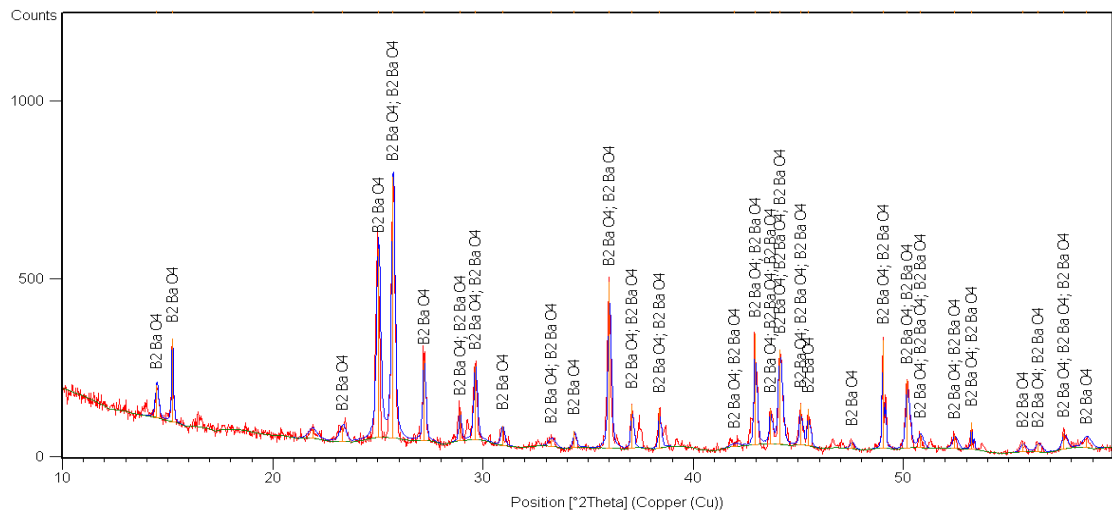


Öncelikle 900 °C'de 30dk ve 60dk'lık reaksiyon sürelerinde üretimler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı numunelerin XRD analizleri yapılarak faz dönüşümleri incelenmiştir (Çizelge 7.43).

Çizelge 7. 43 900 °C'de farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal fazları

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO	Kristal Sistemi
900 °C 30 dk	Barium Borate	BaB_2O_4	01-071-2184 01-085-0914 00-006-0224 00-024-0086	Rombohedral R3c 167 Rombohedral R3c 161 Unknown Monoklinik C2c 15
900 °C 60 dk	Barium Borate	BaB_2O_4	00-006-0224 00-015-0862 00-006-0220	Unknown Rombohedral R* 148 Unknown
900 °C 120 dk	Barium Borate	BaB_2O_4	01-071-2184 01-085-0914 00-015-0862	Rombohedral R3c 167 Rombohedral R3c 161 Rombohedral R* 148

Şekil 7.198'de verilen XRD paterni incelendiğinde, 900 °C'de 30dk reaksiyon sonunda elde edilen ürünün BaB_2O_4 olduğu, ancak farklı kristal sistemlerinde şekillenen polimorf bir karışım olduğu görülmektedir. Ürünün kristal yapısında rombohedral sistemde şekillenen β - BaB_2O_4 yanında (PDF No: 01-071-2184 ve 01-085-0914) monoklinik kristal sisteminde bulunan BaB_2O_4 içerdiği de anlaşılmaktadır. Şekil 7.199'da gösterilen XRD analiz sonucu değerlendirildiğinde, 900 °C'de reaksiyon süresi iki kat arttırılarak 60 dk yapıldı takdirde, elde edilen ürünün BaB_2O_4 olduğu, fakat polimorf kristal oluşumunun halen devam ettiği görülmektedir.



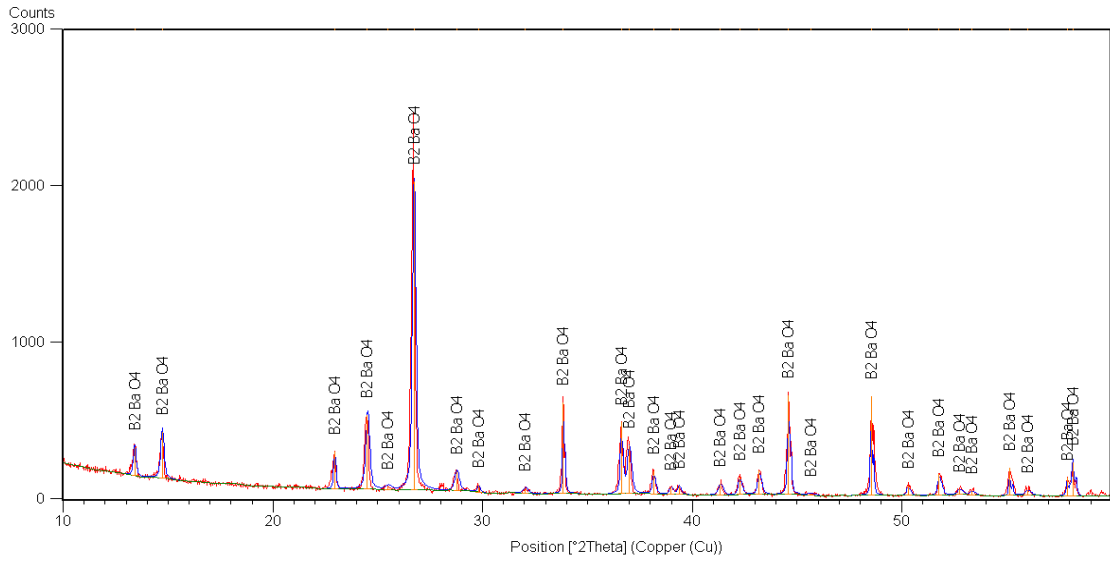
900 °C’de 120dk reaksiyon süresi sonunda, elde edilen ürünün kristal yapısının tamamiyle rombohedral yapıya dönüştüğü ancak farklı uzay gruplarına ve uzay grup numaralarına sahip kristaller oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 7.200’de ilgili numunenin XRD paterni görülmektedir.

Çizelge 7.44’de 1100 °C’de farklı sürelerde elde edilmiş ürünlerin kristal faz sonuçları görülmektedir.

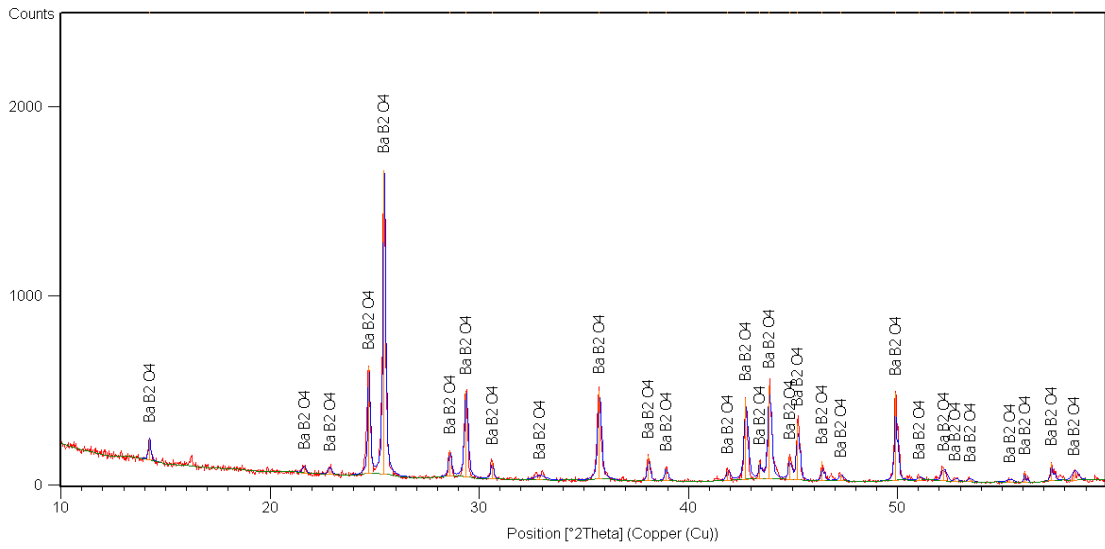
Çizelge 7. 44 1100 °C’de farklı sürelerde elde edilen ürünlerin kristal fazları

Reaksiyon Koşulları	Elde Edilen Ürünün Kristal Fazı	Kimyasal Formül	XRD PDF NO	Kristal Sistemi
1100°C 30 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	00-015-0862	Rombohedral R* 148
1100°C 60 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-085-0914	Rombohedral R3c 161
1100°C 120 dk	Barium Borate	BaB ₂ O ₄	01-085-0914	Rombohedral R3c 161

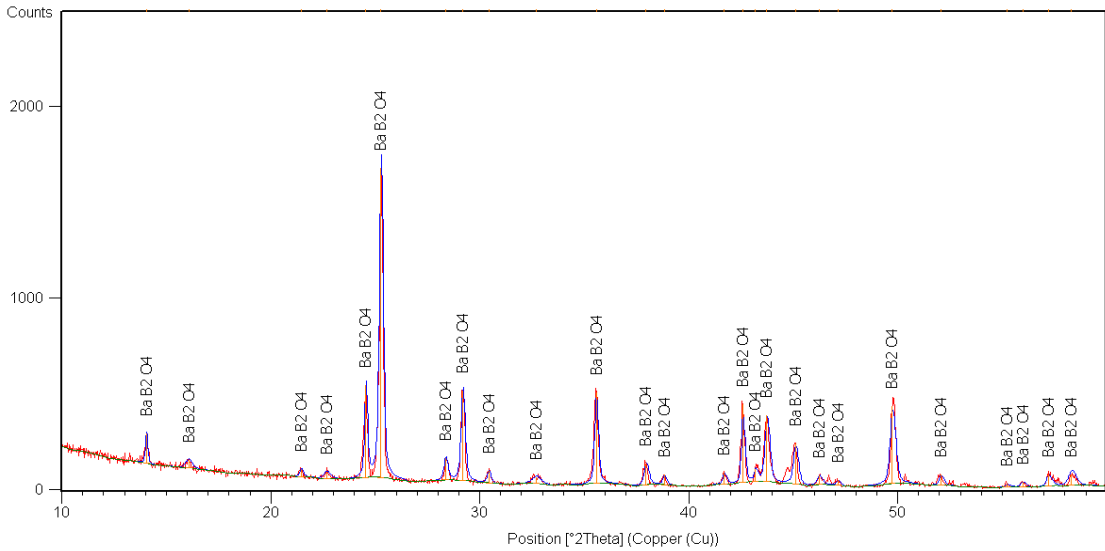
1100 °C’lik yüksek sıcaklık etkisiyle 30dk’lık reaksiyon sonunda poliform oluşumlar gözlenmemiş ve rombohedral kristal sistemde şekillenen BaB₂O₄ elde edilmiştir. Sürenin arttırılmasına paralel olarak, 60 ve 120 dk’lık reaksiyonlarda rombohedral kristal yapılı R3c uzay grubuna sahip ve uzay grup numarası 161 olan β- BaB₂O₄ toz halde üretilmiştir. 60dk sonunda elde edilen ürünün XRD analizinde tespit edilmiş olan karakteristik pikleri 25,4425° (%100), 43,8514° (%36) ve 35,7344° (%34) 2θ değerlerinde kaydedilmiştir. 30, 60 ve 120 dk’lık reaksiyon sürelerinde elde edilen β- BaB₂O₄ ‘e ait XRD analiz sonuçları sırasıyla şekil 7.201, 7.202 ve 7.203’de verilmiştir. 1100 °C’de 30dk sonunda elde edilen ürünün mikro yapısı SEM analizi ile görüntülenmiş ve şekil 7.204’de gösterilmiştir. 900 °C’de 30, 60 ve 120dk’lık sürelerde elde edilen üretim verimleri sırasıyla %90, %90 ve %94 olarak hesaplanmıştır. 1100 °C’lik reaksiyon sıcaklığında 30, 60 ve 120dk’lık sürelerde ise sırasıyla %93, %95 ve %94’lük üretim verimleri elde edilmiştir.



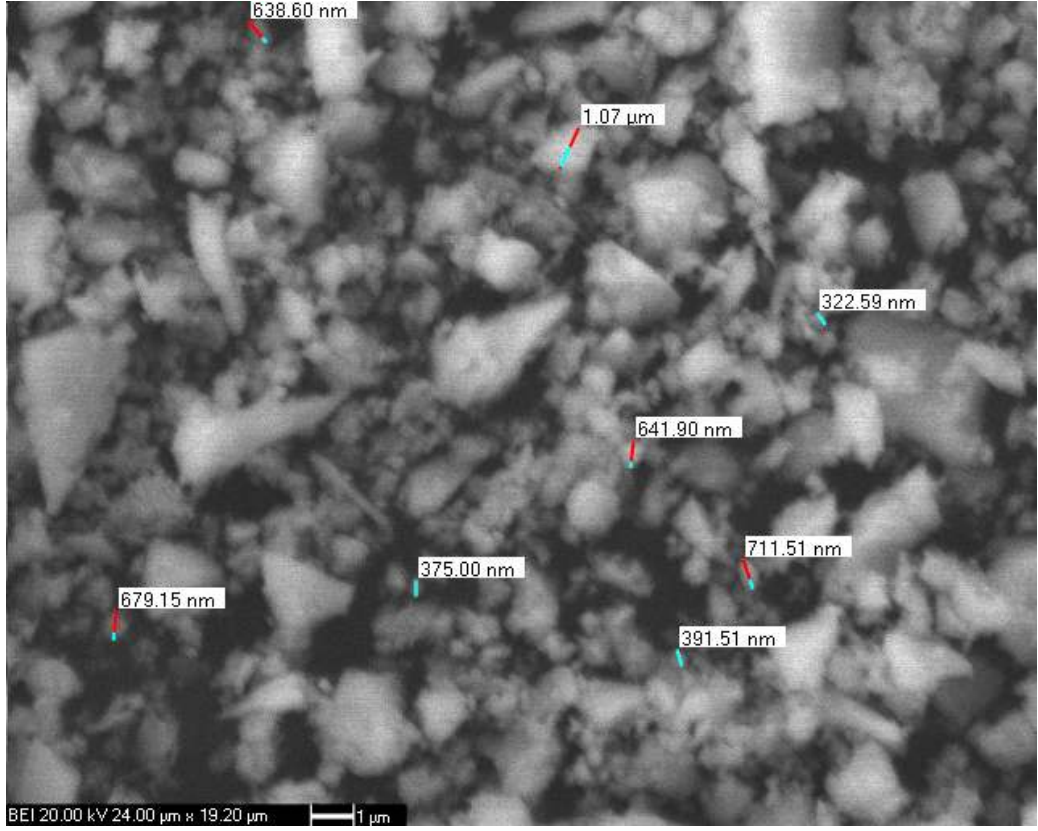
Şekil 7.201 1100 °C'de 30dk sonunda elde edilen ürünün XRD paterni



Şekil 7.202 1100 °C'de 60dk sonunda elde edilen ürünün XRD paterni



Şekil 7.203 1100 °C'de 120 dk sonunda elde edilen ürünün XRD paterni



Şekil 7.204 1100 °C'de 30dk sonunda elde edilen ürünün SEM görüntüsü

SONUÇ VE ÖNERİLER

İlk defa bu doktora tezi kapsamında, ülkemizde endüstriyel anlamda üretimi mevcut olmayan baryum metaboratın sulu çözeltilerde ultrasonik ses dalgaları etkisiyle sentezlenmesine dair bu derece kapsamlı bir çalışma yapılmıştır. Üretime etki eden çözelti pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, kristallenme süresi ve reaktanların molar oranlarının üretim verimine olan etkisi her bir parametre için ayrı ayrı incelenmiştir. Endüstriyel uygulamalara altyapı oluşturması için, ultrasonik ses dalgalarının kullanıldığı sürekli üretim sistemi tasarlanmış ve laboratuvar ölçeğinde denemeler yapılarak sistemde yüksek verimle üretimler gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber literatürde mevcut olmayan, mikrodalga sentez yöntemiyle baryum metaborat üretimi ilk kez bu tez çalışmasında gerçekleştirilerek bilim dünyası ve sanayi uygulamaları için alternatif üretim yöntemi olarak sunulmuştur. Ayrıca yapılan literatür taramalarında rastlanmayan baryum metaborat üretim verimi, çalışılan tüm sentez yöntemleri için ilk kez hesaplanmış ve üretim parametreleriyle ilişkilendirilmiştir.

Tez çalışması sonunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- ❖ H_3BO_3 ve $BaCl_2$ karışımının sulu çözeltisinde pH 4-6 aralığında hiçbir çökelti oluşmamaktadır.
- ❖ H_3BO_3 , BDH ve SMT'ın sulu çözeltilerinde ortama $BaCl_2$ ilave edildikten sonra ilk çökme pH 9,5–10 aralığında gerçekleşmektedir. Ancak belirtilen pH değerlerinde çöken ürün amorf yapıdadır.

- ❖ H_3BO_3 , BDH ve SMT'in sulu çözeltilerinde ortama $BaCl_2$ ilave edildikten sonra kristal yapılı BaB_2O_4 çökmesi, pH değerinin 12,5-13 olduğu çözeltilerde gerçekleşmektedir.
- ❖ H_3BO_3 , BDH ve SMT'in sulu çözeltilerinde, ultrasonik ses dalgalarıyla yapılan üretimlerde 35-80 °C sıcaklık aralığında verim değeri sıcaklık artışıyla kuvvetli bir şekilde değişirken, 80-95 °C sıcaklık aralığında sıcaklık artışıyla verim değerinde en fazla %2'lik bir artış yaşanmaktadır.
- ❖ H_3BO_3 , BDH ve SMT'in sulu çözeltilerinde, ultrasonik ses dalgalarıyla yapılan üretimlerde reaksiyon sıcaklığının optimum noktasının 80 °C olduğu belirlenmiştir.
- ❖ H_3BO_3 , BDH ve SMT'in sulu çözeltilerinde ultrasonik ses dalgalarıyla yapılan üretimlerde, yüksek verim elde edilmesi için reaksiyonun ardından çözelti+çökelek karışımının 2saat dinlendirilmesinin gerekli ve yeterli olduğu tespit edilmiştir.
- ❖ H_3BO_3 , BDH ve SMT'in sulu çözeltilerinde ultrasonik ses dalgalarıyla yapılan üretimlerde, reaksiyon süresinin optimum noktasının 5dk olduğu belirlenmiştir. 5dk reaksiyon süresi ve 80 °C'lik sıcaklıkta yapılan reaksiyonların ardından 2sa dinlendirilen çözeltilerden elde edilen BaB_2O_4 verimleri sırasıyla: Bor kaynağı olarak H_3BO_3 kullanıldığında %80, BDH kullanıldığında %90 ve SMT tercih edildiğinde ise %85 olarak belirlenmiştir.
- ❖ H_3BO_3 , BDH ve SMT'in sulu çözeltilerinde ultrasonik ses dalgalarıyla yapılan üretimlerde, bor kaynağı yönünden molar oranın arttırılmasının üretim verimini yükselttiği bulunmuştur.
- ❖ H_3BO_3 ve BDH'in sulu çözeltilerinden BaB_2O_4 üretmek için mekanik karıştırıcı sistem kullanıldığında, ultrasonik sistemde ulaşılmış olan verimleri elde etmek için aynı reaksiyon şartlarında 3 kat daha fazla süre gerektiği bulunmuştur. SMT kullanılan durumda ise mekanik karıştırma ile 5dk sonunda ultrasonik yöntemle kıyasla %15 verim kaybı yaşandığı tespit edilmiştir.

- ❖ H_3BO_3 'ün bor kaynağı olarak tercih edildiği reaksiyonlarda, ultrasonik yöntem ile sulu çözeltilerde 80-163nm tanecik boyutuna sahip nano yapı BaB_2O_4 üretilmiştir.
- ❖ BDH'ın bor kaynağı olarak seçildiği reaksiyonlarda, ultrasonik yöntem ile sulu çözeltilerde 469-784nm boyutlu BaB_2O_4 üretilmiştir.
- ❖ Bor kaynağı olarak SMT kullanılması halinde, ultrasonik üretim metoduyla 160-419nm tanecik boyutuna sahip BaB_2O_4 üretilmiştir.
- ❖ BaB_2O_4 üretmek üzere bor bileşiği olarak H_3BO_3 kullanıldığı mikrodalga üretim yönteminde reaksiyon parametreleri 360W ve 3 dk olarak belirlenmiş ve % 86'lık üretim verimine ulaşılmıştır. Tanecik boyutunun 1,11-2,60 μm aralığında olduğu görülmüştür.
- ❖ Mikrodalga üretim yönteminde bor kaynağı olarak BDH'ın seçildiği reaksiyonlarda üretim parametreleri 600W ve 3 dk olarak tespit edilmiş ve belirlenen şartlarda % 78'lik verim değerine ulaşılmış ve 456-750 nm tanecik boyutlu ürün elde edilmiştir.
- ❖ SMT'ın bor kaynağı olarak bor kaynağı olarak kullanıldığı mikrodalga üretim yönteminde reaksiyon parametreleri 600W ve 2dk olarak belirlenmiş ve bu şartlar altında %73'lük verimle üretim gerçekleştirilmiştir. Tanecik boyutunun 889nm ile 10 μm değerleri arasında değiştiği görülmüştür.
- ❖ Ultrasonik ve mikrodalga üretim yöntemleriyle elde edilmiş olan baryum metaboratın 620 °C üzerinde kalsine edildiği takdirde, kristal yapısının β -formuna dönüştüğü belirlenmiştir.
- ❖ Baryum karbonat ve borik asitin reaktan olarak kullanıldığı katı hal üretim yönteminde 900 °C'de 30dk sonunda baryum metaborat üretilbildiği, ancak ürün içerisinde birbirleriyle polimorf olan BaB_2O_4 yapılarının bulunduğu tespit edilmiştir.
- ❖ Katı hal üretim yönteminde 900 °C sıcaklıkta polimorfizmin ortadan kalkıp, kristal sistemin tamamen rombohedral sisteme, dolayısıyla β - BaB_2O_4 'e dönüşmesi için gerekli sürenin 120 dk olduğu bulunmuştur.

- ❖ Katı hal üretim yönteminde 1100 °C’de 30-120 dk arasında yapılan üretimlerde polimorf yapı oluşumuna rastlanmamıştır. Elde edilen ürünlerin kristal sistemleri rombohedral olarak tespit edilmiştir.
- ❖ 1100 °C’de 30dk’lık reaksiyon süresi sonunda elde edilen ürünün tanecik boyutunun 322nm – 1,07 µm aralığında olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak baryum metaborat üretiminin, bor kaynağı olarak H₃BO₃, BDH ve SMT, baryum kaynağı olarak da BaCl₂ kullanılan sulu çözeltilerde gerçekleştirileceği durumlarda, reaksiyon süresini 3kat kısalttığı için ultrasonik yöntem ile yapılması tavsiye edilmektedir.

Mikrodalga üretim yönteminin en büyük avantajı ise, çok az miktarda sıvı kullanılması ve sıvının tamamının ortamdan buharlaşarak uzaklaştırılmasıdır. Böylece çökeleğin süzülme kademesi atlanmakta ve reaksiyon için kullanılan çözücü miktarından oldukça fazla tasarruf sağlanmaktadır.

Mikrodalga üretim yönteminin daha da geliştirilmesi adına, bir sonraki adım olarak reaksiyon esnasında buharlaşan sıvıların kondanse edilerek tekrar kullanımına yönelik çalışmalar yapılabilir. Her iki yöntemde de elde edilen ürünler yıkanarak reaktan kalıntılarından arındırılmış olduklarından, özellikle lazer teknolojisinde çokca kullanılan β-baryum metaborat tek kristalinin büyütülmesi prosesinde başlangıç maddesi olarak kullanılması uygun olacaktır.

Katı hal üretim yönteminde yüksek sıcaklıklarda çalışıldığından, diğer iki yönteme kıyasla enerji gereksiminin daha fazla olacağı görülmektedir. Katı hal üretim yönteminin endüstriyel uygulamalarda kullanılması planlanan baryum metaboratın üretimi için yüksek maliyetli bir yöntem olduğu anlaşılmaktadır. Bu sebeple katı hal üretim yönteminin kullanılacağı durumlarda üretim prosesine tek kristal büyütme sisteminin adapte edilmesinin daha uygun olacağı düşünülmektedir. Bu durumda bir sonraki adım olarak, ürün saflığının denetlenmesi ve kontrol altında tutulması için çalışmalar yapılmasının uygun olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Greenwood, N. ve Earnshaw, A., (1997). Chemistry of the Elements, Second Edition, Butterworth Heinemann, Woburn.
- [2] Durak, D., (2007). Bazı Metal Boratların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- [3] Smith, R., (2005). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Boric Oxide, Boric Acid, and Borates, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [4] Patnaik, P., (2003). Handbook of Inorganic Chemicals, Mc Graw-Hill Co. Inc., New York.
- [5] Cotton, A., ve Wilkinson, G., (1972). Advanced Inorganic Chemistry, Third Edition, John Wiley and Sohns Inc., Toronto.
- [6] Rockwell, T., (1956). Reactor Shielding Desing Manual, First Edition, United States Atomic Energy Comission, Washington.
- [7] Aybers, N., ve Bayülken, A., (1992). Nükleer Reaktörlerin Güvenliği, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [8] Bilge, A., (1991). Endüstride Nükleer Teknikler, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [9] Aybers, N., ve Bayülken, A., (1988). Nükleer Güç Reaktörlerinin Termodinamik Analizi, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [10] DPT, (1995). Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Yayın No: 2414, Ankara.
- [11] Poslū, K., ve Çebi, H., (2001). 'Özel Bor Kimyasalları ve Bor Dünyasındaki Gelişmeler', Madencilik Bülteni, 62: 25-28.
- [12] Garrett, D., (1998). Borates Handbook of Deposits Processing Properties and Use, Academic Press, California.
- [13] Yılmaz, A., (2002). 'Bor', Bilim ve Teknik, 414: 38-48.
- [14] Adams, R., M., (1964). Boron Metallo-Boron Compounds and Boranes, Wiley Interscience, New York.

- [15] Smith, R.A., ve Mc Brom, R.B., (1992). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Boron Compounds, Oxides, Acid, Borates, 4, Wiley, New York.
- [16] Balıkesir Üniversitesi, Bor elementi Bileşikleri ve Mineralleri ile İlgili Genel Bilgiler, <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html> , 25 Aralık 2012.
- [17] Kracek, F., Morey, G., ve Merwin, H. (1938). 'The System Water-Boron Oxide', American Journal of Science, 5(35A): 143-171.
- [18] Kundu, V. ve Dhiman, R., (2009). 'Optical and Spectroscopic Studies of ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃ Glasses', Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 11:1595-1600.
- [19] Brauer, G., (1963). Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 1, Second Edition, Academic Press, New York.
- [20] Barthelmy, D., (2010), General Borax Information, <http://webmineral.com/data/Borax.shtml> , 25 Ağustos 2012
- [21] Brauer, G., (1978). Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Zweiter Band, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- [22] Giacobozzo, C., Menchetti, S. Ve Scordari, F., (1973). 'The Crystal Structure of Tincalconite', American Mineralogist, 58:523-530.
- [23] Wells, A. F., (1975). Structural Inorganic Chemistry, 4th Edition, Oxford University Press, Oxford.
- [24] Habashi, F., (1997). Handbook of Extractive Metallurgy, Volume IV, Willey-VCH, Weinheim.
- [25] Kırız, N., Aktaş, Ö. ve Arslan, O., (2011). Bor Kimyası, Analitik Kimya Lab. Ders Notları, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.
- [26] Zeebe, E. R., Sanyal, A., Oritz, D. J. ve Gladrow, A. D., (2001). 'A Theoretical Study of the Kinetics of the Boric Acid', Marine Chemistry, 73:113-124.
- [27] Johnson, H. D., Shore, S. G., Meller, A., Niedenzu, K., Miller, C. D. Ve Heller, G., (1970). New Results in Boron Chemistry, Springer Verlag, Berlin.
- [28] Gode, G. K., (1971), Sintezi Boratov, Çast Pervaya, LVU Izdevumu Arhivs, Riga.
- [29] Slaidin, G., Troichkaya, N. V., Gode, G. K. ve Shvarts E. M., (1978). Borati i Boratniye Sistemi, Latviskiy Gosudarstvenniy Universitet Im. P., Riga.
- [30] Rich, R. L., (2007). Inorganic Reactions in Water, First Edition, Springer Verlag, Berlin.
- [31] Cakaloğlu, T., (1975). Kalsine K Colemanitten Karbonasyon Yolu ile Borik Asit Üretimi, TÜBİTAK Yayınları, MAG-26, Ankara.
- [32] ECHA, (2010). SVHC Support Document for Identification of Disodium Tetraborate, Helsinki.
- [33] Ingri, N., Lagerström, G., Frydman, M. ve Sillen, L., G., (1957). 'Equilibrium Studies of Polyanions II Polyborates in NaClO₄ Medium', Acta Chemica Scandinavica, 11: 1034-1058.

- [34] Ingri, N., (1963). 'Equilibrium Studies of Polyanions 11. Polyborates in 3.0M NaBr 3.0M LiBr and 3.0M KBr a Comparison with Data Obtained in 3.0M Na(ClO₄)', *Acta Chemica Scandinavica*, 17: 581-589.
- [35] Ingri, N., (1963). 'Equilibrium Studies of Polyanions 10. On the First Equilibrium Steps in the Acidification of B(OH)₄ an Application of the Self Medium Method', *Acta Chemica Scandinavica*, 17: 573-580.
- [36] Ay, A., Karan, B., Temel, A. ve Mafra, L., (2011). 'Layered Double Hydroxides with Interlayer Borate Anions', *Applied Clay Science*, 51: 308-316.
- [37] Mingos, D., M., P., (2003). *Group 13 Chemistry III Industrial Applications Structure and Bonding*, Springer Verlag, Berlin.
- [38] Tsuyumoto, I., Oshio, T. ve Katayama, K., (2007). 'Preparation of Highly Concentrated Aqueous Solution of Sodium Borate', *Inorganic Chemistry Communications*, 10: 20-22.
- [39] Zhou, Y., Fang, C., Fang, Y. ve Zhu, F., (2011). 'Polyborates in Aqueous Borate Solution a Raman and DFT Theory Investigation', *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Bimolecular Spectroscopy*, 83: 82-87.
- [40] Tian, S., Xu, K., Huang, M., Chen, X., Yang, J. ve Jia, C., (1999). 'Theoretical Study on Infrared Vibrational Spectra of Boric Acid in Gas Phase Using density Functional Methods', *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, 469: 223-227.
- [41] Krivovichev, S., (2008). *Minerals as Advanced Materials*, 1, Springer Verlag, Berlin.
- [42] Touboul, M., Penin, N. ve Nowogrocki, G., (2003), 'Borates a Survey of Main Trends Concerning Crystal Chemistry Polymorphism and Dehydration process of Alkaline and Pseudo Alkaline Borates' *Solid State Sciences*, 5: 1327-1342.
- [43] Tekin, B., (2007). *Bazı Metal İçeren Boratlı Fosfatlı ve Borfosfatlı Bileşiklerin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [44] Seryotkin, V., Bakakin, V., Kokh, A., Kononova, N., Svetlyakova, T., Kokh, K. ve Drebuschak T., (2010). 'Synthesis and Crystal Structure of New Layered BaNaSc(BO₃)₂ and BaNaY(BO₃)₂ Orthoborates', *Journal of Solid State Chemistry*, 183: 1200-1204.
- [45] Kowano, T., Morito, H., Yamada, T., Takeyoshi, O., Chichibu, S. ve Yamane, H., (2009). 'Synthesis Crystal Structure and Characterization of Iron Pyroborate Single Crystal', *Journal of Solid State Chemistry*, 182: 2004-2009.
- [46] Voronko, Y., Sobol, A. ve Shukshin, V., (2012). 'Study of a Structure of Boron Oxygen Complexes in the Molten and Vapor States by Raman and Luminescence Spectroscopies', *Journal of Molecular Structure*, 1008: 69-76.
- [47] Träger, F., (2007). *Handbook of Lasers and Optics*, Springer Science Business Media LLC, New York.

- [48] SU 1611861 A1, (1990). Sposob Polucheniya Kristallicheskogo Diborata Bariya, GKIO, Riga.
- [49] Ross, S., D., Finkelstein, M., (1990). 'Barium Borate Preparation', United States Patent, 4897249.
- [50] Baki, M., Wahab, F., Radi, A. ve Diasty, F., (2007). 'Factors Affecting Optical Dispersion in Borate Glass Systems', Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68: 1457-1470.
- [51] Sen, S., Greaves, G., (2007). 'Inorganic Glasses Glass Forming Liquids and Amorphizing Solids', Advances in Physics, 56: 1-166.
- [52] Noyan, S., Emir, B. ve Tolun, R., (1980). 'Baryum Metaborat Üretimi', TÜBİTAK VII Bilim Kongresi, 29 Eylül 1980, İzmir.
- [53] Ayrancı, H., Karabulut, H., Başak, A., S. ve Akman M., (2006). 'Baryum Borat Bileşiklerinin Sentezi ve Üretim Teknolojilerinin Geliştirilmesi', Kimya ve Sanayi, 39(227): 54-57.
- [54] Traister, A., (1977). 'Corrosion Resistant Aqueous and Solvent Based Primer Compositions Containing Synergetic Blends of Zinc Borate and Barium Metaborate Pigments', United States Patent, 4049596.
- [55] Emerald Library, Modified Barium Metaborate a Non Lead Non Chromate Corrosion Inhibitor for Alkyd Paints, <http://www.emeraldinsight.com/journals.htm?articleid=1689973>, 11 Eylül 2012.
- [56] EPA, (1993). Red Facts Barium Metaborate, Yayın No: 738 F93 019, Washington.
- [57] Flick, E., (1993). Corrosion Inhibitors: An Industrial Guide, Second Edition, Noyes Publications, New Jersey.
- [58] Sastri, V., S., (2011). Green Corrosion Inhibitors, Wiley and Sons Inc., New Jersey.
- [59] Patterson, W., Piatkowski, D., (2010). Low Temperature Cure Powder Coatings ESTCP Project 200614, Jun 2006-December 2009; Low Temperature Cure Powder Coatings, Science Applications International Corp., Beavercreek.
- [60] AFMC, (2006). Low Temperature Cure Powder Coating, No: WP0614, Utah.
- [61] Geib, C., (2008). 'Environmentally Advantaged Powder Coatings for Aerospace Applications', Surface Finishing and Repair Issues for Sustaining New Military Aircraft Workshop, 26-28 February 2008, Tempe Arizona.
- [62] He, L., Namba, Y. ve Narita, Y., (2000). 'Wavelength Optimization for Machining Metals with the Harmonic Generations of a Short Pulsed Nd Yag Laser', Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology, 24: 245-250.

- [63] Wu, F. ve Zhang, W., (1998). 'Consideration of Angular Acceptance Angle in BBO Crystal on a Highly Efficient Second Harmonic Generation', *Optic and Laser Technology*, 30: 189-192.
- [64] Zhou, W., Mori, Y., Sasaki, T. ve Nakai, S., (1996). 'High Efficiency Intracavity Continuous Wave Ultraviolet Generation Using Crystals $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ β BaB_2O_4 and LiB_3O_5 ', *Optics Communications*, 123: 583-586.
- [65] Keszler, D., A., (1996). 'Borates for Optical Frequency Conversion', *Solid State and Material Science*, 1: 204-208.
- [66] Petek, H. ve Ogawa, S., (1997). 'Femtosecond Time Resolved Two Photon Photoemission Studies of Electron Dynamics in Metals', *Progress in Surface Science*, 56: 239-310.
- [67] Suzuki, F., Ogawa, K., Honma, T. ve Komatsu, T., (2012). 'Laser Patterning and Preferential Orientation of Two Dimensional Planar β BaB_2O_4 Crystals on the Glass Surface', *Journal of Solid State Chemistry*, 185: 130-135.
- [68] Gualtieri, D., M. ve Chai, B., H., T., (1990). High Temperature Solution Growth of Barium Borate β BaB_2O_4 , United States Patent, 4931133.
- [69] Kononova, N., Kokh, A., Federov, P., (2002). 'Barium Borate β BaB_2O_4 as a Material for Nonlinear Optics', *Russian Chemical Review*, 71(8): 651-671.
- [70] Atuchin, V., Kesler, V., Kokh, A. ve Pokrovsky, L., (2004). 'X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of β BaB_2O_4 optical Surface', *Applied Surface Science*, 223: 352-360.
- [71] Moryc, U. ve Ptak, W., (1999). 'Infrared Spectra of β BaB_2O_4 and LiB_3O_5 New Nonlinear Optical Materials', *Journal of Molecular Structure*, 511-512: 241-249.
- [72] Kim, H., Kang, J., Park, S. ve Chang, S., (1998). 'Growth of Nonlinear Optical Crystal of Lithium Triborate and Beta Barium Borate', *Optical Materials*, 9: 356-360.
- [73] Atuchin, V., Hasanov, T., Kesler, V., Kokh, A. ve Pokrovsky, L., (2003). 'Amorphization and Chemical Modification of β BaB_2O_4 Surface by Polishing', *Optical Materials*, 23:383-392.
- [74] Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V. ve Dudley, M., (2010). *Handbook of Crystal Growth*, Springer Verlag, Berlin.
- [75] Boyd, R., W., (2008). *Nonlinear Optics*, Third Edition, Elsevier Inc., London.
- [76] Xinju, L., (2010). *Laser Technology*, Sekond Edition, CRC Press, Boca Raton.
- [77] Wegener, M., (2005). *Extreme Nonlinear Optics*, Springer Verlag, Berlin.
- [78] Crystech Inc., NLO Crystals BBO,
<http://www.crystech.com/products/crystals/nlocrystals/BBO.htm>, 15 Eylül 2012.
- [79] Beijing Gospel Opto Tech Co., Beta Barium Borate,
http://www.bjgot.com/index_home.html, 15 Eylül 2012.

- [80] Yao, J., ve Wang, Y., (2012). Nonlinear Optics and Solid-State Lasers, Springer-Verlag, Berlin.
- [81] Koechner, W., (2006). Solid-State Laser Engineering, Springer Science Business Media Inc., New York.
- [82] Sutherland, R., (2003). Handbook of Nonlinear Optics, Second Edition, Marcel Dekker Inc., New York.
- [83] Wu, S., Blake, G., A., Sun, S. ve Yu, H., (2000). Two Photon Absorption Inside β BBO Crystal During UV Nonlinear Optical Conversion, <http://www.its.caltech.edu/~sheng/NLO/SPIE29.htm>, 21 Aralık 2012.
- [84] Poberaj, G., Degl'Innocenti, R., Medrano, C. ve Günter, P., (2009). 'UV Integrated Optics Devices Based on Beta Barium Borate', Optical Materials, 31:1049-1053.
- [85] Eksma Optics, Beta Barium Borate Crystals, <http://www.eksmaoptics.com/en/p/beta-barium-borate-bbo-crystals-298>, 15 Eylül 2012.
- [86] Nolting, J., (2004). 'Was ist Eigentlich Nichtlineare Optik', Doz-Optometrie, 9: 36-41.
- [87] Wu, S., Wang, G., Xie, J., Wu, X., Zhang, Y. ve Lin, X., (2002). 'Growth of Large Birefringent α BBO Crystal', Journal of Crystal Growth, 245: 84-86.
- [88] Gray, H., B., (1965). Electrons and Chemical Bonding, W.A Benjamin, Inc., New York.
- [89] Lehmann, H., Mühlmeil, K. ve Fang-Dzui, S., (1967). 'Über ein Niederes Hydrat und eine Neue Tieftemperaturform des Barium Borates', Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 355(5-6): 238-241.
- [90] Yamaguchi, O., Tominaga, K. ve Shimizu, K., (1980). 'Formation and Transformation of Alkoxy Derived BaB_2O_4 ', Ceramurgia International, 6(3): 103-105.
- [91] Fedorov, P., Kokh, A., Kononova, N. ve Bekker, T., (2008). 'Investigation of Phase Equilibria and Growth of BBO Crystal in $BaO-B_2O_3-Na_2O$ Ternary system', Journal of Crystal Growth, 310: 1943-1949
- [92] Mighell, A., Perloff, A. ve Block, S., (1966). 'The Crystal Structure of the High Temperature Form of Barium Borate $BaO.B_2O_3$ ', Acta Crystallographica, 20: 819-823.
- [93] Liebertz, J., (1988). 'Space Group Symetry of the Two Forms of BaB_2O_4 ', Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials, 182: 307-308.
- [94] Liebertz, J., ve Stähr, S., (1983). 'Zur Tieftemperaturphase von BaB_2O_4 ', Zeitschrift für Kristallographie, 165: 91-93.
- [95] Fröhlich, R., (1984). 'Crystal Structure of the Low Temperature Form of BaB_2O_4 ', Zeitschrift für Kristallographie, 168: 109-112.

- [96] Feigelson, R., S., Raymakers, R., J. ve Route, R., K., (1989). 'Solution Growth of Barium Metaborate Crystals by Top Seeding', *Journal of Crystal Growth*, 97:352-366.
- [97] Hong, W., Halliburton, L., Perlov, D., Stevens, K., Route, R. ve Feigelson, R. (2004). 'Observation of Paramagnetic Point Defects in BBO Crystals', *Optical Materials*, 26: 437-441.
- [98] Massa, W., (2011). *Kristallstrukturbestimmung*, Vieger Teubner Verlag Springer Fachmedien, Wiesbaden.
- [99] He, R., Lin, Z., Zheng, T., Huang, H. ve Chen, C., (2012). 'Energy Band Gap Engineering in Borate Ultraviolet Nonlinear Optical Crystals ab Initio Studies', *Journal of Physics Condensed Matter*, 24: 1-6.
- [100] Mays, O., Adamiv, V., Martunyk, I. ve Vlokh, R., (2004). 'Electrooptic Effect in Non Centrosymmetric CsLiB₆O₁₀ Borate Crystals', *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 5: 6-7.
- [101] Ono, Y., Nakaya, M., Kajitani, T., Sugawara, T. ve Watanabe, N., (2000). 'Lithium Potassium Borate and Lithium Rubidium Borate New Nonlinear Optical Crystals', *Acta Crystallographica*, C56: 1413-1415.
- [102] Kutschabsky, L., (1969). 'The Crystal Structure of Ba[B(OH)₄]₂.H₂O', *Acta Crystallographica*, 25: 1811.
- [103] Liu, N., Tian, Y., Yu, L., Li, Q., Meng, F., Zheng, Y., Zhang G., Liu, Z., Li, J. ve Jiang, F., (2008). 'Sythesis and Surface Modification of Uniform Barium Borate Nanorods for Lubrication', *Journal of Alloys and Compounds*, 466: 11-14.
- [104] Reddy, V., Krishna, R., Rao, R., Thampy, U., Reddy, Y., Rao P. ve Ravikumar, R., (2012). 'Sythesis and Spectral Chracterizations of Fe⁺³ doped β BaB₂O₄ nano Crystallite Powder', *Journal of Molecular Structure*, 1012: 17-21.
- [105] Reddy, V., Krishna, R., Rao, R., Sathish, D., Rao, P. ve Ravikumar, R., (2012). 'Synthesis and optical Properties of Co⁺² and Ni⁺² Ions Doped β BaB₂O₄ Nanopowders', *Journal of Luminescence*, 132: 2325-2329.
- [106] Zou, W., Lü, M., Gu, F., Xiu, Z., Wang, S. ve Zhou, G., (2006). 'Luminescence Properties of Eu⁺³ and Dy⁺³ Doped β BaB₂O₄ nanocrystals ', *Optical Materials*, 28: 988-991.
- [107] Zhou, Y., Hong, M., Xu, Y., Chen, B., Chen, C. ve Wang, Y., (2005). 'Preparation and Characterization of β BaB₂O₄ nanoparticles via coprecipitation ', *Journal of Crystal Growth*, 276: 478-484.
- [108] Zhang, J., He, G., Li, R. ve Chen, Xi., (2010). 'Fabrication and optical Properties of single Crystalline Beta Barium Borate Nanorods', *Journal of Alloys and Compounds*, 489: 504-508.
- [109] Maia, L., Bernardi, M., Zanatta, A., Hernandez, A. ve Mastelaro, V., (2004). ' β BaB₂O₄ Nanometric Powder Obtained from the Ternary BaO-B₂O₃-TiO₂ System Using the Polymeric Precursor Method', *Materials Science and Engineering*, 107: 33-38.

- [110] Nie, W., Pujalt, G. ve Lurin, C., (1995). 'Solgel Method for Preparing an Alkaline Earth Metal Borate', United States Patent, 5472678.
- [111] Katsumata, T., Ishijama, H., Sugano, T. ve Yamagishi, M., (1992). 'Preparation of Starting Materials of β BaB₂O₄ by Zone Melting', Journal of Crystal Growth, 123: 597-600.
- [112] Cheng, L., Bosenberg, W. ve Tang, C., (1988). 'Growth and Characterization of Low Temperature Phase Barium Metaborate Crystals', Journal of Crystal Growth, 89: 553-559.
- [113] Kimura, H., Numazawa, T. ve Sato, M., (1996). 'Crystal Growth of BaB₂O₄ from Melt Using a Pt Tube as a Seed', Journal of Crystal Growth, 165: 408-412.
- [114] Nikolov, V. ve Peshev, P., (1992). 'On the Growth of BBO Single Crystal from High Temperature Solutions', Journal of Solid State Chemistry, 96: 48-52.
- [115] Chen, H., Xia, H., Wang, J., Zhang, J., Zhang, X., Xu, J. ve Fan, S., (2003). 'Growth of Birefringent Crystal α BaB₂O₄ by Bridgman Method', Materials Letters, 57: 1441-1444.
- [116] Sabharwal, S., (2001). 'Effect of Atmosphere on The Crystallization Temperature of BaB₂O₄ Melt', Journal of Crystal Growth, 222: 427-430.
- [117] Kokh, A., E., Bekker, T., B., Vlezko, V. ve Kokh, K., A., (2011). 'Development of the β BaB₂O₄ Crystal Growth Technique in the Heat Field of Three Fold Axis Symmetry', Journal of Crystal Growth, 318: 602-605.
- [118] Liu, J., Wang, X., Wu, Z. ve Kuang, S., (2011). 'Preparation Characterization and Photoluminescence Properties of BaB₂O₄ Eu⁺³ Red Phosphor', Spectrochimica Acta Part A, 79: 1520-1523.
- [119] Hameed, S., Ghoniem, N., Saad, E. ve Margha, F., (2005). 'Effect of Fluoride Ions on the Preparation of Transparent Glass Ceramics Based on Crystallization of Barium Borates', Ceramics International, 31: 499-505.
- [120] Perlov, D. ve Roth, M., (1993). 'Low Temperature Synthesis Of Starting Materials for Beta Barium Metaborate Crystal Growth', Journal of Crystal Growth, 130: 686-689.
- [121] Itoh, K., Marumo, F. ve Kuwano, Y., (1990). 'Beta Barium Borate Single Crystal Grown by a Direct Czochralski Method', Journal of Crystal Growth, 106: 728-731.
- [122] Chen, W., Jiang, A. ve Wang, G., (2003). 'Growth of High Quality and Large Sized β BaB₂O₄ Crystal', Journal of Crystal Growth, 256: 383-386.
- [123] Pan, X., H., Jin, W., Q., Jiang, Y., F., Liu, Y. ve Ai, F., (2007). 'Unsteady Growth of BaB₂O₄ Single Crystal from High Temperature Solution', Research Letter in Material Science, 2007: 1-5.
- [124] Bordui, P., F., Calvert, G., D. ve Blachman, R., (1993). 'Immersion Seeded Growth of Large Barium Borate Crystals from Sodium Chloride Solution', Journal of Crystal Growth, 129: 371-374.

- [125] Oseledchik, Y., Osadchuk, V., Prosvirn, A. ve Selevich, A., (1993). 'Growth of High Quality Barium Metaborate Crystals from Na₂O NaF Solution', Journal of Crystal Growth, 131: 199-203.
- [126] Kokh, A., Kononova N., Bekker, T. ve Federov, P., (2008). 'Investigation of BBO Crystal Growth in BaO B₂O₃ Na₂O NaF System and New Fluorine Borate Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F' Vestnik Otdelenia Nauk o Zemle Ran, 26: 1-3.
- [127] Huang, Q. ve Liang, J., (1989). 'Studies on Flux Systems for the Single Crystal Growth of BBO' Journal of Crystal Growth, 97: 720-724.
- [128] Dingyuan, T., (1995). 'Research Progress on Growth of UV Nonlinear Optical Borate Crystals', Chinese Journal Structure Chemistry, 14: 454-462.
- [129] Tsvetkov, E., G., (2006). 'Some Reasons for the Formation of Grain Boundaries and Melt Inclusions in Growing Large BBO Crystals by TSSG Technique', Journal of Crystal Growth, 297: 259-263.
- [130] Chen, D., Sharma, S. ve Mudhoo, A., (2012). Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability, CRC Press, London.
- [131] Leonelli, C. ve Mason, T., (2010). 'Microwave and Ultrasonic Processing Now a Realistic option for Industry', Chemical Engineering and Processing, Vol:49, 885-900.
- [132] Möser, M., (2010). Messtechnik der Akustik, Springer Verlag, Berlin.
- [133] Blauert, J. ve Xiang, N., (2009). Acoustics for Engineers Troy Lectures, Second Edition, Springer Verlag, Berlin.
- [134] Parvizian, F., Rahimi, M. ve Faryadi, M., (2011). 'Macro and Micromixing in a Novel Sonochemical Reactor Using High Frequency Ultrasound', Chemical Engineering and Processing, 50: 732-740.
- [135] Lorimer, J., P., Mason, T., J. ve Fiddy, K., (1991). 'Enhancement of Chemical Reactivity by Power Ultrasound an Alternative Interpretation of the Hot Spot', Ultrasonics, 29: 338-344.
- [136] Gedanken, A., (2004). 'Using Sonochemistry for the Fabrication of Nanomaterials', Ultrasonics Sonochemistry, 11: 47-55.
- [137] Alp, İ., (1998). Yüksek Frekanslı Ses Dalgalarının Cevher Zenginleştirmede Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [138] Grinstaff, M., Cichowlas, A., Choe, A. ve Suslick, K., (1992). 'Effect of Cavitation Conditions on Amorphous Metal Synthesis', Ultrasonics, 30: 168-173.
- [139] Suslick, K., Choe, S., Cichowlas, A. ve Grinstaff, M., (1991). 'Sonochemical Synthesis of Amorphous Iron' Nature, 353: 414-416.
- [140] Ashokkumar, M., (2011). Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems, Springer Dordrecht, Heidelberg.

- [141] Zisu, B., Bhaskaracharya, R., Kentish, S. ve Ashokkumar, M., (2010). 'Ultrasonic Processing of Dairy Systems in Large Scale Reactors', *Ultrasonics Sonochemistry*, 17: 1075-1081.
- [142] Hiller, R., Putterman, J. ve Barber, P., (1992). 'Spectrum of Synchronous Picosecond Sonoluminescence', *Physical Review Letters*, 69(8): 1182-1184.
- [143] Barber, B. ve Putterman, J., (1991). 'Observation of Synchronous Picosecond Sonoluminescence', *Letters to Nature*, 352: 318-320.
- [144] Sillanpää, M., Pham, T. ve Shrestha, R., (2011). *Ultrasound Technology in Green Chemistry*, Springer Dordrecht, Heidelberg.
- [145] Hyeon, T., Fang, M. ve Suslick, K., (1996). 'Nanostructured Molybdenum Carbide Sonochemical Synthesis and Catalytic Properties', *Journal of American Chemical Society*, 118: 5492-5493.
- [146] Santos, H., Lodeiro, C. ve Martinez C., J., (2009). *Ultrasound in Chemistry Analytical Applications*, Wiley VCH GmbH and Co. KGaA, Weinheim.
- [147] Nalwa, H., S., (2004). *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol: 10, American Scientific Publishers, United States.
- [148] Rao, R., Müller, A. ve Cheetham, A., (2004). *The Chemistry of Nanomaterials Synthesis Properties and Applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [149] Suslick, K. ve Price, G., (1999). 'Applications of Ultrasound to Materials Chemistry', *Annual Review Material Science*, 29: 295-326.
- [150] Suslick, K., Hyeon, T. ve Fang, M., (1996). 'Nanostructured Materials Generated by High Intensity Ultrasound', *Chemistry of Materials*, 8: 2172-2180.
- [151] Nowak, F., M., (2010). *Sonochemistry: Theory Reactions, Syntheses and Applications*, Nova Science Publishers Inc., New York.
- [152] Mason, T., (2003). 'Sonochemistry and Sonoprocessing the Link the Trends and Probably the Future', *Ultrasonics Sonochemistry*, 10: 175-179.
- [153] Clark, J. ve Macquarrie, D., (2002). *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Blackwell Science Ltd, London.
- [154] Langa, R., Cruz, P., Hoz, A., Ortiz, A. ve Barra, E., (1997). 'Microwave Irradiation More Than Just a Method for Accelerating Reactions', *Contemporary Organic Synthesis*, 373-386.
- [155] Kuşlu, S. ve Bayramoğlu, M., (2002). 'Mikroalgalar ile Materyaller Arasındaki Termal Olan ve Olmayan Etkileşimlerin İncelenmesi ve Mikroalgalar Kimyası', *Pamukkale Üni.Müh.Fak. Mühendislik Bil.Dergisi*, 3(8): 395-405.
- [156] Meredith, R., (1998). *Engineers Handbook of Industrial Microwave Heating*, The Institution of Electrical Engineers, London.
- [157] Hayes, B., (2002). *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light*, CEMPublishing, Matthews.

- [158] Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D., Kingman, S.W. ve Miles, N.J., (2002). 'Microwave Heating Applications in Environmental Engineering a Rewiev', *Resources Conservation and Recycling*, 34: 75-90.
- [159] Toraman, Ö., Y. ve Depçi, T., (2007). 'Kömürde Mikrodalga ile Önişlem Uygulamaları', *Madencilik*, 46(3): 43-53.
- [160] Kappe, C., O. ve Dallinger, D., (2006). 'The Impact of Microwave Synthesis on Drug Discovery', *Nature Reviews Drug Discovery*, 5: 51-63.
- [161] Menendez, J., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernandez, Y., Zubizarreta, L., Calvo E.G. ve Bermudez, J.M., (2010). 'Microwave Heating Process Involving Carbon Material' *Fuel Processing Technology*, 91: 1-8.
- [162] Polshettiwar, V., Varma, R., S., (2010). *Aqueous Microwave Assisted Chemistry Synthesis and Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [163] Leadbeater, E., N., (2011). *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry*, CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton.
- [164] Bogdal, D. ve Prociak, A., (2007). *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*, Blackwell Publishing Professional, Iowa.
- [165] Tsuji, M., Hashimoto, M., Nishizawa, Y., Kubokawa, M. ve Tsuji, T., (2005). 'Microwave Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solutions', *Chemistry a European Journal*, 11: 440-452.
- [166] Clark, D., Folz, D. ve West, J.K., (2000). 'Processing Materials with Microwave Energy', *Materials Science and Engineering*, A287: 153-158.
- [167] Chandra, U., (2011). *Microwave Heating*, Intech Publisher, Rijeka-Croatia.
- [168] Dibello, P., Manganaro, J. ve Aguinaldo, E., (1998). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol:3, Wiley and Sons Inc. New Jersey.
- [169] Sino-American Pigment Systems Inc., Barium Metaborate Product Description, <http://www.safepigment.com/products.php>, 14 Temmuz 2012.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ahmet Eymen AKŞENER
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.09.1980 / İstanbul
Yabancı Dili : Almanca / İngilizce
E-posta : aksener@gmail.com / aeymen@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	YTÜ Dortmund Teknik Üni.	2007
Lisans	Kimya Mühendisliği	İnönü Üniversitesi	2004
Lise	Fen Bilimleri	Kasımoğlu Koleji	1998

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008 /	Farbchemi Braun KG Türkiye Temsilciliği	Mühendis
2005 / 2006	Farbchemi Braun KG Türkiye Temsilciliği	Mühendis

YAYINLARI

Bildiri

- 1 Precipitation Method For Barium Metaborate Synthesis From Borax Solution
3. International Advances In Applied Physics and Material Science Congress
Bildirinin kabul tarihi 15.10.2012, Kongre Tarihi 24-28 Nisan 2013

Makale

- 1 Synthesis of Nanometric β -Barium Metaborate Powder from Different Borate Solutions by Ultrasound-Assisted Precipitation. Eymen Akşener, Aysel Kantürk Figen, Sabriye Pişkin. Research on Chemical Intermediates.
DOI: 10.1007/s11164-013-1106-3, Makale Kabul Tarihi: 07.02.2013
- 2 Mikrodalga Destekli Yöntem ile Borik Asitten Baryum Metaborat Üretimi
Sigma Mühendislik ve Fenbilimleri Dergisi (Basımda)

Proje

- 1 CO₂-Reduktion bei der Herstellung chemischer Grundstoffe
(Kennziffer: 06.1051.1.103) Bayer Material Science AG und Partner BMBF Projekt. 2006 / 2007. Technische Universität Dortmund – Deutschland
- 2 Farklı Yöntemlerle Baryum Metaborat Üretimi ve Üretim Sürecine Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi
(Proje No: 2011-07-01-DOP02)
Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü

ÖDÜLLERİ

- 1 İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Birincisi
2004