

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERLİ KAYNAKLARDAN ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ VE
YANMAZ KABLO İMALİNDE KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji Müh. Cenk MİROĞLU
506031202**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 ARALIK 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 01 ŞUBAT 2006**

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ercan AÇMA
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Onuralp YÜCEL (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Filiz Çınar ŞAHİN (İ.T.Ü.)

ARALIK 2005

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, her türlü desteği vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında anlayış ve desteklerini gördüğüm öğretim görevlisi Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e ve Doç. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN'e, kimyasal analizleri büyük bir titizlik ve özveri ile gerçekleştiren Kim. Müh. Mahpare DEMİRKESEN'e ve Kim. Müh. İnci KOL'a ve SEM analizlerinde bana yardımcı olan Hüseyin SEZER'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Okulda geçirdiğimiz günler boyunca hepimize neşe kaynağı olan Met. Müh. Kemal GEÇİM'e, Jeofizik Müh. Cem ÇOLAKOĞLU'na, Met. Müh. Kutluhan KURTOĞLU'na, Met. Müh. Orkun ORHAN'a, Yük. Met. Müh. Özgenur KAHVECİOĞLU'na, Met. Müh. Yeliz DEMİRAY'a, Met. Müh. Barış GÖZÜAK'a, Met. Müh. Barış ERDEM'e, Yük. Met. Müh. M. Barış DARYAL'a, ilk günden beri beraber olduğumuz kardeşim Yük. Met. Müh. Ahmet ÇETİN'e ve hayatım boyunca her zaman yanımda olacağını bildiğim Met. Müh. Tuba YERLİYURT'a teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında bana her türlü maddi ve manevi fedakarlıktan kaçınmayarak desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Aralık 2005, İSTANBUL

Cenk MİROĞLU

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Çinko boratın fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
2.2. Üretimi ve alternatif üretim yöntemleri	5
2.3. Yangın geciktiriciler ve işlevleri	6
2.4. Çinko boratın kullanım alanları	6
2.5. Çinko boratın dünya pazarındaki yeri	7
2.6. Çinko boratın yangın geciktirici ve duman bastırıcı olarak kablolarda kullanılması	9
2.7. Çinko boratın alev geciktirici olarak kağıtta kullanılması	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	14
3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Hammaddelerin Karakterizasyonu	14
3.2. Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	15
3.3. Deneylerin yapılışı	16
3.3.1. Yerli kaynaklardan çinko borat eldesi	16
3.3.1.1 Borik asidin saf suda çözünmesi	17
3.3.1.2 Kuluçka Evresi	18
3.3.1.3 Oluşum evresi	19
3.3.1.4 Katı-Sıvı Ayrımı ve Kurutma	19
3.3.2. Elde edilen çinko boratın yanmaz kablo imalinde kullanılması	20

4. DENEY SONUÇLARI	21
4.1. Kuluçka Evresi	21
4.2. Oluşum Evresi	24
4.2.1. Sıcaklığın, sürenin ve pH'ın etkisi	25
4.2.2. Otoklavlamamanın Etkisi	30
4.2.3. Aşılamanın Etkisi	32
4.3. SEM Analizleri	35
4.4. Çinko Boratlı Kablo İmali	39
4.4.1. Çinko borat ilaveli kabloların hazırlanması ve alev alma sıcaklığı deneyleri	39
4.4.2. Kablolarda SEM incelemeleri	40
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	44
5.1. Çinko borat oluşumunda kuluçka safhasının irdelenmesi	44
5.2. Çinko borat oluşumunun irdelenmesi	45
5.3. Bakır telli elektrik kablolarına çinko boratın katkısının irdelenmesi	47
6. GENEL SONUÇLAR	49
7. ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	54

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1	2ZnO.3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O formundaki çinko boratın teorik kompozisyonu	4
Tablo 2.2	2ZnO.3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O formundaki çinko boratın fiziksel özellikleri	5
Tablo 2.3	1998 yılı rakamlarına göre alev geciktirici tüketiminin bölgelere göre dağılımı	7
Tablo 2.4	ABD ve Batı Avrupa’da kullanılan farklı alev geciktiricilerin dağılımları	8
Tablo 2.5	ABD’de çinko borat fiyatlarının yıllara göre değişimi	9
Tablo 2.6	Çinko borat, Al(OH) ₃ ve ATH’nın beraber kullanıldığı PVC kablo numunelerinin kompozisyonları	11
Tablo 2.7	Yangın geciktirici özellikleri test edilen 4 numunenin oksijen limitleme kapasiteleri	11
Tablo 2.8	Duman bastırıcı özellikleri test edilen 4 numunenin Corr cinsinden duman yoğunlukları	11
Tablo 3.1	Kullanılan borik asidin kimyasal bileşimi	14
Tablo 3.2	Kullanılan çinko oksidin kimyasal bileşimi	14
Tablo 4.1	4 farklı sıcaklıkta yapılan kuluçka deneylerinden alınan numunelerin kimyasal analiz sonrasında ağırlıkça Zn yüzdeleri ve deneyler sırasındaki pH değişimi	21
Tablo 4.2	Oluşum evresinde elde edilen çinko borat ürünlerindeki çözelti pH’ları ve % Zn değerleri	24
Tablo 4.3	5 farklı oranda çinko borat içeren kabloların alev alma sıcaklıkları	39

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	2ZnO.3B ₂ O ₃ .3,5H ₂ O formundaki ticari çinko boratın X-ışınları diyagramı	4
Şekil 2.2	Laboratuarda üretilen çinko borat katkılı (a) ve çinko borat katkısız (b) kağıt numuneler	12
Şekil 2.3	Çinko borat katkılı (a) ve katkısız (b) kağıt numnelerinin yanma testi. i: 0,5 dakika sonra, ii: 1,5 dakika sonra	13
Şekil 3.1	Kullanılan ZnO'nun X-ışınları difraksiyon görüntüsü	15
Şekil 3.2	Yerli kaynaklardan çinko borat eldesi konulu çalışmada takip edilen deneysel adımlar	17
Şekil 3.3	100 g saf su içerisinde sıcaklığın değişimine göre çözünebilecek maksimum borik asit miktarı	18
Şekil 3.4	Yerli kaynaklardan çinko borat üretimi deneylerinin yapıldığı düzenekler	19
Şekil 3.5	Numunelerin açık kap alev alma sıcaklıklarının ölçüldüğü SETA marka cihaz	20
Şekil 4.1	25° C'de kuluçka evresi sonucunda alınan numunenin X-ışınları görüntüsü	21
Şekil 4.2	35° C'de kuluçka evresi sonucunda alınan numunenin X-ışınları görüntüsü	22
Şekil 4.3	45° C'de kuluçka evresi sonucunda alınan numunenin X-ışınları görüntüsü	22
Şekil 4.4	60° C'de kuluçka evresi sonucunda alınan numunenin X-ışınları görüntüsü	23
Şekil 4.5	Kuluçka evresinde değişik sıcaklıklara göre pH değişimi	24
Şekil 4.6	25° C'lik kuluçka numunesinin 90 ° C sıcaklıkta çinko borata dönüştürülmesi sırasında, çinko borat dönüşüm veriminin zamana göre değişim	25
Şekil 4.7	35° C'lik kuluçka numunesinin 90 ° C sıcaklıkta çinko borata dönüştürülmesi sırasında, çinko borat dönüşüm veriminin zamana göre değişimi	26
Şekil 4.8	45° C'lik kuluçka numunesinin 90 ° C sıcaklıkta çinko borata dönüştürülmesi sırasında, çinko borat dönüşüm veriminin zamana göre değişimi	26
Şekil 4.9	60° C'lik kuluçka numunesinin 90 ° C sıcaklıkta çinko borata dönüştürülmesi sırasında, çinko borat dönüşüm veriminin zamana göre değişimi	27
Şekil 4.10	25° C'de yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi	28
Şekil 4.11	35° C'de yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi	28
Şekil 4.12	45° C'de yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi	29

Şekil 4.13	60° C’de yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi	29
Şekil 4.14	105° C’de yapılan otoklav deneyinde doğrudan çinko borat oluşumunun zaman – verim değişimi	30
Şekil 4.15	120° C’de yapılan otoklav deneyinde doğrudan çinko borat oluşumunun zaman – verim değişimi	30
Şekil 4.16	105° C’de otoklavda yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi	31
Şekil 4.17	120° C’de otoklavda yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi	32
Şekil 4.18	35° C’ de kuluçkalandırılmış numunenin, aşılı olarak 90° C’de çinko borata dönüştürülürken elde edilen zaman – verim değişimi	33
Şekil 4.19	60° C’ de kuluçkalandırılmış numunenin, aşılı olarak 90° C’de çinko borata dönüştürülürken elde edilen zaman – verim değişimi	33
Şekil 4.20	35° C’ de kuluçkalandırılmış numunenin, aşılı olarak 90° C’de çinko borata dönüştürülürken elde edilen X-ışını görüntüsü	34
Şekil 4.21	60° C’ de kuluçkalandırılmış numunenin, aşılı olarak 90° C’de çinko borata dönüştürülürken elde edilen X-ışını görüntüsü	34
Şekil 4.22	45° C’de kuluçka halindeki çinko boratın 7500 büyütme SEM görüntüsü	35
Şekil 4.23	45° C’de kuluçkalandırılmış ve 90° C’de oluşturulmuş çinko boratın 7500 büyütme SEM görüntüsü	36
Şekil 4.24	60° C’de kuluçkalandırılmış ve 90° C’de oluşturulmuş çinko boratın 7500 büyütme SEM görüntüsü	36
Şekil 4.25	35° C’de kuluçkalandırılmış ve 90° C’de aşılansak oluşturulmuş çinko boratın 7500 büyütme SEM görüntüsü	37
Şekil 4.26	120° C’de ve 2 barda doğrudan oluşturulan çinko boratın 7500 büyütme SEM görüntüsü	38
Şekil 4.27	Ticari çinko boratın SEM görüntüsü	38
Şekil 4.28	Çinko borat katkılı kabloun açık kap alev alma sıcaklığının % ZB ile değişimi	39
Şekil 4.29	Çeşitli oranlarda ZB içeren bakır iletken kabloların, orjinal ve yanmadan sonraki fotoğrafları	40
Şekil 4.30	Çinko borat içermeye yanmış sarı numunenin SEM görüntüsü	41
Şekil 4.31	% 1 çinko borat içeren yeşil numunenin yandıktan sonraki SEM görüntüsü	41
Şekil 4.32	% 1,5 çinko borat içeren kahverengi numunenin yandıktan sonraki SEM görüntüsü	42
Şekil 4.33	% 2 çinko borat içeren mavi numunenin yandıktan sonraki SEM görüntüsü	42
Şekil 4.34	% 3 çinko borat içeren siyah numunenin yandıktan sonraki SEM görüntüsü	43

YERLİ KAYNAKLARDAN ÇİNKO BORAT ÜRETİMİ VE YANMAZ KABLO İMALİNDE KULLANIMI

ÖZET

Çinko Borat 20. yüzyılın başında beri alev geciktirici ve söndürücü olarak özellikle ağır yangınların kontrolü ve bertaraf edilmesinde; kağıt, kablo ve tahta ve lastik gibi malzemelere katılarak onların alev alma sıcaklıklarının yükseltilmesinde kullanılan önemli bir üründür. Çinko Borat, Borik asit ve Amerikan veya Fransız yöntemiyle üretilmiş Çinko oksitin yüksek sıcaklıkta çözelti içinde muamelesi ve yüksek sıcaklık kristalizasyonu ile oluşturulan bir bileşiktir. Bu bileşik oluşturulurken, bileşiğin içerdiği kristal suyunun mol sayısının ayarlanması ve bileşiğe ilave edilen bazı metal oksitler yardımıyla çinko boratın alev geciktirme ve alev söndürebilme yeteneği artırılabilir. Uygun bileşimde çinko borat sunta, kağıt ve plastik ürünleri hazırlanırken hamur yapma aşamasında bu ürünlere ilave edildiğinde yangına ve sıcaklığa daha dayanıklı malzemeler üretilebilmektedir.

Bu çalışmada Eti Holding'e bağlı Eti Bor tesislerinden elde edilen Borik Asit ile piyasada üretilen saf Çinko Oksit kullanılarak Çinko Borat sentezlenmiştir. Bu sentezleme işleminde kuluçkalama ve oluşturma kademelerinde sıcaklığın, sürenin ve pH'nın etkisi araştırılmıştır. Bulunan optimal şartlar 60° C'de 2 saatlik kuluçka ve 90 ° C'de 2 saatlik boratlama süresidir. Çinko Borat'ın kuluçkalamadan sonra litreye 1,25 g aşırı miktarıyla da düşük kuluçka sıcaklıklarında bile üretilebileceği gösterilmiştir. Çinko borat oluşum kinetiğinin kimyasal kontrollü olduğu proses şartlarının zorlanmasıyla, yani otoklavlamayla ispat edilmiştir. 120 ° C sıcaklık ve 2 bar basınç altında 4 saatte çinko oksit ve borik asitten doğrudan ZB oluşumu sağlanabilmektedir. Elde edilen tüm çinko borat numuneleri $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ halindedir ve bu kompozisyon ticari çinko boratla aynıdır. SEM incelemeleri, deneyler çerçevesinde üretilen çinko boratın ticari çinko boratla aynı kristalin yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Çalışmalarda 0,25 ila 1,5 µm arasındaki tane boyutlarında çinko borat üretilebilmektedir. Elektrik kablolarının PVC izolasyonlarına % 2 ila % 3 ZB katkısıyla alev alma sıcaklıkları 144 ° C'den 235 ° C'ye kadar yükseltilebilmiştir. Kablo izolasyonuna % 3 ZB katkısıyla yanmadan sonra bakır teli tamamen örten ve alevin yürümesini önleyen viskoz ve camsı bir yanmış faz oluşmaktadır.

PRODUCTION OF ZINC BORATE WITH DOMESTIC RESOURCES AND ITS USAGE IN FIRE-RETARDANT CABLE

SUMMARY

Zinc Borate has been used since the beginning of the 20th century as a fire-retardant. Zinc Borate is a crystallized material made of Boric Acid, and ZnO made with French or American Method under high temperature. With some additives to Zinc Borate like metaloxides and with the increase of mol of crystallized water, the ability of being a fire-retardant can be advanced. Using fire retardants as additives to materials is very important for the time needed to escape during a fire.

In this study, zinc borate has been produced with boric acid supplied from Eti Holding's Eti Bor and zinc oxide supplied from the local market. Effects of temperature, time and pH on incubation period and production period of this method were examined. An incubation time of 2 hours with 60 ° C and a production time of 2 hours with 90 ° C has been found as optimal values. It has been found that production is also available at low temperatures when 1,25 g / l inoculation has been done. The chemical reaction control mechanism of zinc borate has been testing by pushing the production conditions, meaning with autoclave. At 120 ° C, it is possible to produce zinc borate in 4 hours directly. All zinc borates are in $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ form and this composition is the same with commercially available zinc borate. SEM analysis showed that produced zinc borate have the same crystal structure with commercially available zinc borate. Zinc borate with particle size between 0,25 – 1,5 μm has been produced. With the produced zinc borate added to PVC at a rate of 2 – 3 %, flashpoint of electrical cables has been raised from 144 ° to 235 ° C. With an addition of 3 %, a glassy residue with high viscosity, that covers the cable during fire has been produced.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Plastik maddelerin günlük hayatta artan oranlarda kullanılması, bu malzemelerin alev almalarının geciktirilmesi işleminin önemini de arttırmıştır. Çinko borat (ZB), son yıllarda alev geciktirici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılan ve bünyesinde bor ihtiva eden kimyasal bir maddedir. Çinko borat çeşitli değişik oranlarda kristal suyu içeren bir bileşiktir. En yaygın olarak kullanılan çinkoborat $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'dur [1, 2].

Çinko borat dışında ticari olarak kullanılan önemli alev geciktiricilerden bazıları, alüminyum trihidrat (ATH), magnezyum hidroksit, antimon bileşikler, bromin, klorür ve fosfat bileşikleridir. Alüminyum trihidrat, dünya alev geciktirici madde toplam talebinin yarısını temsil etmektedir. Magnezyum hidroksit ise giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bunlardan antimon trioksit ve antimon trioksit-halojen karışımlarının yanma esnasında zehirli duman açığa çıkarmaları sebebiyle kullanımlarını yasaklama yoluna gidilmiştir. Halojenli birleşiklerin kullanımının yasaklanması da yeni alev geciktirici malzemelere ihtiyaç duyulmasını sağlamıştır [1,7].

Son zamanlarda çinko boratlar ATH ile rekabete girmiştir. İlk ticari ZB bileşikler daha çok kristal suyu içeren $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Böylece yangın etkisiyle oluşan yüksek ısı ile daha çok su molekülünün yüzeyden dışarı çıkacağı ve oluşan su moleküllerinin büyük oranda ısı absorblayacağı, yüzeyi soğutacağı ve aleve karşı gösterilen direnci arttıracığı düşünülmüştür. Ancak günümüzde hem nakliye masraflarının azaltılması düşüncesi, hem de çinko borat bileşiklerinin daha yüksek sıcaklıkta üretilen polimerlere katılabilmesi amacıyla daha düşük su içerikli ZB bileşiklerinin üretimine yönelinmiştir. Üretilen $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ bileşimindeki düşük kristal su içerikli ZB, yüksek sıcaklıkta üretilen polimerlerde katkı maddesi olarak kullanıldığında daha az su buharlaşması meydana gelmekte, böylece plastikte gaz boşluğu oluşumu azalmaktadır [3].

Çinko borat da dahil olmak üzere metal boratların PVC ve diğer poliolefin malzemelerin alev geciktirici olarak kullanımı hakkında yazılmış bir çok yayın ve telif bulunmaktadır. Çinko boratın tek başına veya antimon trioksit ile beraber, halojen içeren polimer bileşiklerde duman bastırıcı olarak başarıyla kullanılabildiği bilinmektedir. Fakat bu, halojen içermeyen bileşiklerde geçerli değildir [4,16].

Bu çalışma yerli kaynaklardan çinko borat üretimini ve üretilen çinko boratın yanmaz kablo imalinde kullanımını amaçlamaktadır. Deneyler $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3,5\text{H}_2\text{O}$ kompozisyonundaki çinko boratın üretiminin optimizasyonu yönelik olarak yapılmıştır. Daha sonra ürün bakır iletkenli PVC kablo imalinde belirli oranlarda karışıma katılarak ve kablonun yanmaya karşı gösterdiği özellikler test edilmiştir.

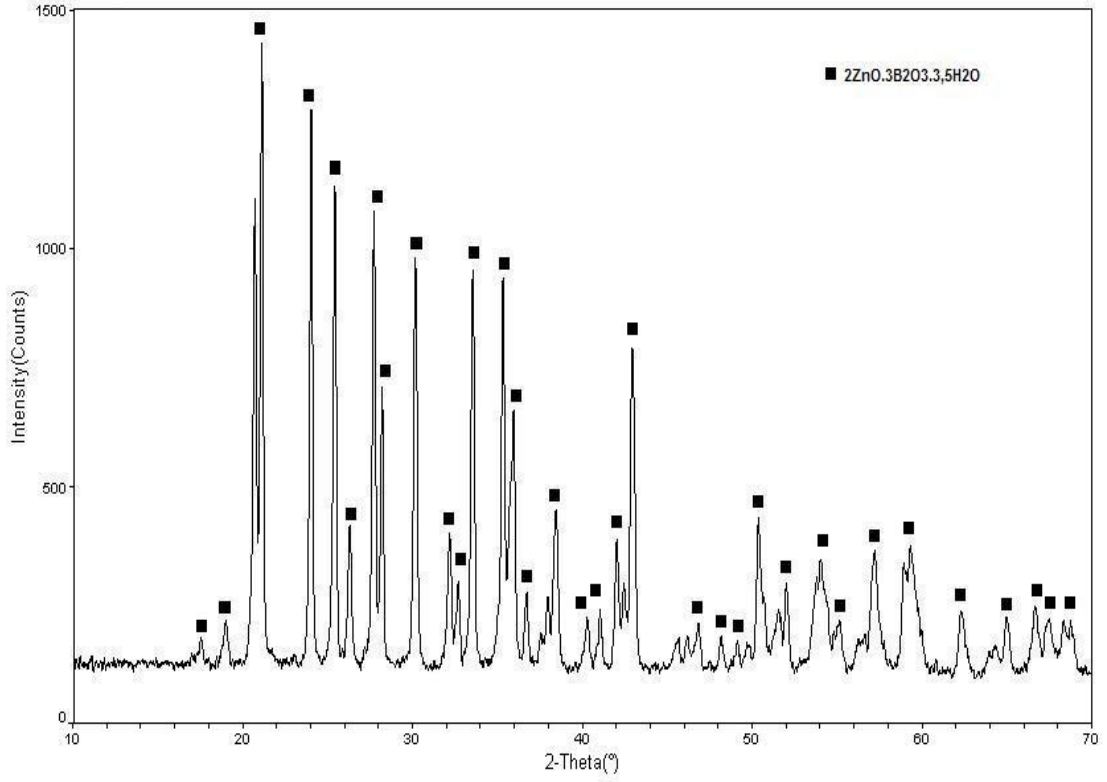
2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Çinko boratın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bilinen çinko borat kompozisyonları $\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $3\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $6\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'tür. Bu kompozisyonların hepsinin ticari olarak bir önemi vardır. Özellikle polimerler, kauçuklar ve kaplamalar için yangın geciktirici ve duman bastırıcı olarak kullanılabilirler. $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, 290°C 'lik dehidrasyon sıcaklığı ile ticari olarak diğer çinko borat kompozisyonlarına göre önemli bir avantaja sahiptir [5].

Molekül formülü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ veya $4\text{ZnO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ olan çinko borat beyaz, nem çekmez, vizkoz, toz bir mamüldür. Çinko borat, plastik ve kauçuk bileşiklerinde çok fonksiyonlu alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılır. Çinko borat, hidrasyon suyunu $250\text{-}300^\circ\text{C}$ 'ye kadar muhafaza ederek yüksek sıcaklıkta polimer proseslerine olanak sağlar. Böylece sıcak bir polimer şarjına ilave edilebilme özelliği taşır. Çinko borat, birçok polimer sistemin kırılma indisine benzer bir indise sahiptir. Bu nedenle hem düşük pigment yüküne izin verir, hem de yarı şeffaflığı muhafaza eder. Diğer katı polimer maddelerine benzer yöntemle, yani sıkma veya püskürtmeli kalıplama yoluyla ilavesi yapılabilir. $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formundaki çinko boratın XRD analizi Şekil 2.1'de ve teorik kompozisyonu da Tablo 2.1'de verilmiştir [16].

Çinko borat, arzu edilen standartlara uygun olarak polimerlere, bazen kısmen, bazen de ATH tamamen polimerlere katılarak alev geciktirici olarak kullanılabilir. Halojen içeren sistemlerde alev geciktirici $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ 'nun kullanım seviyesi 100 birim reçine başına 3-25 birim arasında değişirken, halojen içermeyen sistemlerde bu miktar 10 ila 250 birimdir.



Şekil 2.1. $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3,5\text{H}_2\text{O}$ formundaki ticari çinko boratın X-ışınları diyagramı [5].

Tablo 2.1. $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3,5\text{H}_2\text{O}$ formundaki çinko boratın teorik kompozisyonu [1].

Teorik Kompozisyon	
Bor Oksit (B_2O_3)	% 48,05
Çinko Oksit (ZnO)	% 37,45
Kristal Su (H_2O)	% 14,50

Tablo 2.2. $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formundaki çinko boratın fiziksel özellikleri [1].

Başlıca Fiziksel Özellikleri	
Kırılma İndisi	1,58
Ortalama Tane Boyutu	7 – 12 μm
Oda Sıcaklığında Çözünürlüğü	< % 0,28
Özgül Ağırlığı	2,77

2.2. Üretimi ve alternatif üretim yöntemleri

$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formundaki çinko borat, borik asit ve çinko oksit hammaddeleri kullanılarak üretilmektedir. Borik asit 95-98° C sıcaklıkta su içerisinde çözülmemekte ve katı toz halindeki çinko oksit ile aşı kristali olarak kullanılan çinko borat belirli bir oranda çözeltiye ilave edilmektedir. Oluşan karışım, reaksiyon süresi boyunca bir reaktörde karıştırılmakta ve reaksiyon sonucunda oluşan katı çinko borat ve zayıf borik asit çözeltisi katı-sıvı ayırımına tabi tutulmaktadır. Katı çinko borat kekinin tuünyesinde kalan borik asit, kekin kademeli olarak sıcak ve soğuk su ile yıkanması suretiyle kekten uzaklaştırılmakta ve elde edilen zayıf borik asit çözeltisi yeniden sisteme geri çevrilmektedir. Yıkanmış nemli çinko borat keki ise bir kurutucuda kurutulduktan sonra paketleme ünitesine gönderilmektedir [1, 6, 10].

Konuyla ilgili yayınlanmış patentlerde çinko boratın değişik yollardan sentezine yönelik yöntemler verilmiştir [5, 9]. Bu yöntemlerden biri çinko boratın çinko klorür, sodyum tetraborat dekahidrat ve sodyum hidroksitin 95° C'deki 24 saat süren reaksiyonundan eldesidir. Bir diğer yöntemde çinko sülfatın, aşı kristali olarak çinko borat varlığında, sodyum tetraborat pentahidrat ile 97° C'de yaklaşık 7 saat süren reaksiyonunda çinko borat elde edilmiştir. Başka bir sentez yönteminde ise reaksiyon, belli miktarda suyun içerisinde ve aşı kristali varlığında çinko sülfat, sodyum tetraborat pentahidrat ve %50 derişimdeki sodyum hidroksit karışımında gerçekleşmiştir. Sulu çözeltilerden çinko borat üretimi için bir çok yöntem öngörölmüştür. ZnO ve B_2O_3 'ün son ürünlerdeki oranları seçilen metoda bağlıdır. Ticari çinko boratın tamamı hidrometalurjik yöntemlerle üretilir [5, 9, 20].

2.3. Yangın geciktiriciler ve işlevleri

Yangın geciktiriciler kablo endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kablolarda yangın sırasında dikkate alınması gereken önemli unsurlar vardır. Bir arada bulunan elektrik kablolarının izolasyonları yanma sırasında eriyip kısa devreye sebep olmamalıdır. Kablonun yanması sırasında çıkabilecek zehirli gaz ve duman minimum seviyede olmalıdır. Yanma sırasında ve sonrasında kablonun mekanik özellikleri koruması önemlidir. Ancak bu şekilde güvenlik sistemleri, asansörler ve yangın alarmları görevlerine devam edebilir.

Yanma sırasında alev geciktirici içeren kablolar üç farklı davranış gösterebilirler:

- (i) Endotermik dehidrasyon prosesleri ile gaz üretilir ve ısı absorbe edilebilir.
- (ii) Kablo ve alev arasında inert bir gaz mantosu oluşabilir ve böylece kabloya gaz difüzyonu engellenir.
- (iii) Yanma başlangıcında kablo yüzeyinde oluşan katı yapı, altta yanmamış durumdaki polimer yüzey ve alev arasında bir bariyer görevi görebilir [8].

En yaygın olarak kullanılan yangın geciktirici ATH ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), yanma sırasında endotermik dehidrasyona yol açar. Günümüzde çinko borat ATH'nın en ciddi rakibi olarak gösterilmektedir. Bu yeni ürün yanma sırasında ağırlığının %10'unu su molekülleri halinde kaybeder. Bunun yanında çinko borat, yanma sırasında camsı bir faz oluşturur ve geçiçi olarak bir izolasyon bariyeri görevi görür. Çinko borat ve ATH'nın kombinasyonunda ise yanma sırasında oluşan katı yapı mekanik ve elektriksel özelliklerin korunmasını sağlar [8, 11, 18].

2.4. Çinko boratın kullanım alanları

Çinko boratlar, alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerlerde ve kaplamalarda, özellikle PVC, halojenli polyester ve naylonlarda kullanılırlar. Yüksek dehidrasyon sıcaklığına (290 - 300° C gibi) sahip olduğundan yüksek sıcaklıklı plastik malzemelerin imalatlarında kullanılabilirler. En yaygın kullanım alanları kablolar, yanmaya dayanıklı boyalar, kumaşlar, elektrik/elektronik

parçalar, yanmaya dayanıklı halı kaplamalar, otomobil ve uçak iç aksamaları ve kağıt endüstrisidir [1, 6, 10]

Çinko borat, diğer alev geciktiricilerle karşılaştırıldığında çok daha etkili bir duman bastırıcı olması ve diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz olması sebebiyle, bazı alev geciktiriciler yerine tamamen olmasa bile kısmen kullanılır. Son yıllarda çinko boratın, diğer alev geciktiricilerle farklı uygulamalarda kombine kullanımı gittikçe artmaktadır. Örneğin halojen içeren ve içermeyen sistemlerde $Al(OH)_3$ ve $Mg(OH)_2$ ile birlikte kullanılabilir.

Ayrıca çinko borat alev geciktirici olarak kullanımının dışında, antiseptik özelliğinden dolayı, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap aksamaların korunmasında, ve de bor silikat camlarda ve seramik malzemelerde ergime noktası düşürücü olarak kullanılabilmektedir [1, 10].

2.5. Çinko boratın dünya pazarındaki yeri

Alev geciktiricilerin tüketildiği en büyük pazarlar ABD ve Batı Avrupa'dır. Bazı Asya ülkelerinde ve Japonya'da da alev geciktiriciler yüksek oranda tüketilmektedir.

Tablo 2.3. 1998 yılı rakamlarına göre alev geciktirici tüketiminin bölgelere göre dağılımı [1].

Tüketim yeri	Tüketim yüzdesi %
Kuzey Amerika	45
Batı Avrupa	32
Japonya	13
Diğer Asya Ülkeleri	8
Diğerleri	2

Tablo 2.4. ABD ve Batı Avrupa’da kullanılan farklı alev geciktiricilerin dağılımları.

Çinko borat ve bazı bor bileşikleri diğerleri kapsamında verilmiştir [1].

Alev Geciktirici	ABD %	Batı Avrupa %
Al(OH)_3	39	47
Brom Bazlı Bileşikler	27	13
Fosfor Bazlı Bileşikler	12	23
Klor Bazlı Bileşikler	11	3
Antimon Oksitler	8	7
Mg(OH)_2	1	2
Diğerleri	2	5

Dünyada üretilen alev geciktiricilerin en önemlisi Al(OH)_3 olup bu alandaki pazar payı %50 ye yakındır. Mevcut durumda bor bileşikleri dünya alev geciktirici pazarından düşük bir pay almaktadır. Bununla birlikte borlu bileşiklerin alev geciktirici olarak kullanımı 1990 yılından beri bir artış içindedir. Dünyanın önde gelen üreticilerinden US Borax, 2000 yılı verilerine göre çinko borat pazarı için yıllık %12 ila %15’lik bir büyüme öngörmektedir. 1970’ten beri Firebrake ZB adıyla piyasaya çinko borat sunan US Borax, 2000 yılına kadar kapasite arttırımı için 7 milyon dolarlık yatırım yapmıştır. Bu kapasite artışı plastik endüstrisinde ortaya çıkan talebi karşılamak için yapılmıştır [1, 14].

Yangın sırasında halojen maddeler açığa çıkaran alev geciktiricilerin kullanımı dünyanın birçok yerinde kısıtlanmıştır. Çinko borat ve Al(OH)_3 birlikte kullanıldığında yangın sırasında halojen olmayan bir kalıntı oluşur, daha az duman çıkışı ve daha az emisyon meydana gelir. Çinko boratın Al(OH)_3 ile beraber

kullanımının yaygınlaşarak artması, çinko boratın gelecek yıllarda tüketiminin artmasını teşvik edecek en önemli faktördür [17].

Tablo 2.5. ABD’de çinko borat fiyatlarının yıllara göre değişimi [1].

Yıl	Fiyat (US\$/ton)
1980	1100
1988	1840
1992	2420
1998	2180
2001	2340

2.6. Çinko boratın yangın geciktirici ve duman bastırıcı olarak kablolarda kullanılması

Çinko borat, kablolarda yangın geciktirici olarak kullanılan diğer reaktanlara göre çok daha yeni bir üründür. Geçtiğimiz yıllara kadar alumina trihidrat, yani ATH, bu piyasada en çok tercih edilen ürün olmuştur. ATH, kablolarda kullanıldığında, 350° C’deki yanmalarda endotermik dehidrasyona yol açar. Endotermik dehidrasyon sırasında oluşan gazlar bir miktar ısıyı absorbe ederler. Buna ilave olarak çinko borat 300° C’den sonra ağırlığının %10’unu su molekülleri olarak kaybeder. Daha yüksek oranda kristal su içeren çinko borat bileşiklerinde, yangın sırasında açığa çıkan su miktarı daha fazladır. Fakat bu tür ZB bileşiklerinin yüksek sıcaklıkta üretilen polimerlere katılması imkansız olduğundan, ATH’nın en büyük rakibi olarak $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ uygun görülmüştür [5].

Ayrıca çinko borat, yanma sırasında camsı bir faza dönüşür. Bu camsı faz kabloyu izole ederek yanmaya karşı bir bariyer görevi görür. Literatürde çinko boratın ATH ile beraber yangın geciktirici olarak kullanımına geniş yer ayrılmıştır. EPDM (silicone-ethylene propylene diene monomer) üzerinde yapılan çalışmalarda, ATH ve çinko borat eriyerek seramik benzeri bir kalıntı bırakmaktadırlar. Bu kalıntı termal bir bariyer görevi görmekte ve aynı zamanda yanma sırasında kablodan oluşan sıvı polimer akıntılarını da engellemektedir.

Çinko borat ve ATH içeren kablolar, içlerindeki bakır tel ile beraber, 900° C ile 1400° C arasında ısıtılmış ve bu yüksek sıcaklıklarda kablonun yanarak, yanma esnasında oluşan sisteme karıştığı gözlemlenmiştir. Bu, kablonun mekanik ve elektriksel özelliklerine büyük oranda zarar vermektedir. Kablonun işlevlerini yüksek sıcaklıklarda da yürütmesi için kablo ile bakır tel arasına mika bant veya yine kablo ile bakır tel arasına borat içermeyen bir ara tabaka yerleştirilmesi düşünülmüştür [8].

Çinko borat, hidrokarbon içeriği yüksek olan polimerlerde, yanma sırasında çıkacak gazların azaltılması amacıyla da kullanılmaktadır. Literatürde, halojen içeren sistemlerde çinko boratın oldukça iyi bir duman bastırıcı olduğu belirtilmektedir. Yapılan deneylerde çinko borat ve Sb_2O_3 beraber kullanıldığında mükemmel duman bastırıcı özellikler göstermektedirler. PVC filmler için yapılan deneylerde de çinko borat ve $Al(OH)_3$ beraber kullanıldığında, hem duman bastırıcı, hem de yangın geciktirici özellikler göstermişlerdir [4, 15].

$2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ formundaki çinko boratın kırılma indisi 1.58 ve tane büyüklüğü de 2 ila 10 mikron arasındadır. Bu özelliklerdeki çinko borat, PVC içeren bir sisteme duman bastırıcı olarak %1 ila %15 oranında eklenebilir. En iyi duman bastırıcı özellikler, çinko borat %5 oranında eklendiğinde görülmüştür [4].

PVC kabloları çinko borat, $Al(OH)_3$ ve ATH'nın beraber kullanıldığı sistemlerde de deneyler yapılmıştır [5]. Bu deneylerde 4 çeşit numune hazırlanmış ve bu numunelerde duman bastırıcı ve yangın geciktirici özellikler test edilmiştir. Hazırlanan numunelerin kompozisyonları Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6. Çinko borat, $Al(OH)_3$ ve ATH'nın beraber kullanıldığı PVC kablo numunelerinin kompozisyonları [5].

	1 nolu numune	2 nolu numune	3 nolu numune	4 nolu numune
PVC	100	100	100	1000
Soya yağı	5	5	5	5
Stabilize Edici	3	3	3	3
$Al(OH)_3$	30	30	30	30
ATH	0	1,25	5,0	12,5
Çinko borat	0	1,25	5,0	12,5

Belirlenen 4 numunenin öncelikle yangın geciktirici özellikleri test edilmiştir. Bu testler sırasında numunelerin LOI, yani oksijen limitleme kapasiteleri ölçülmüştür. En iyi yangın geciktirici özelliği gösteren numune en çok ATH ve çinko borat içeren 4 nolu numunedir.

Tablo 2.7. Yangın geciktirici özellikleri test edilen 4 numunenin oksijen limitleme kapasiteleri [5].

Numune no	LOI
1	25,6
2	28,1
3	32,9
4	36,1

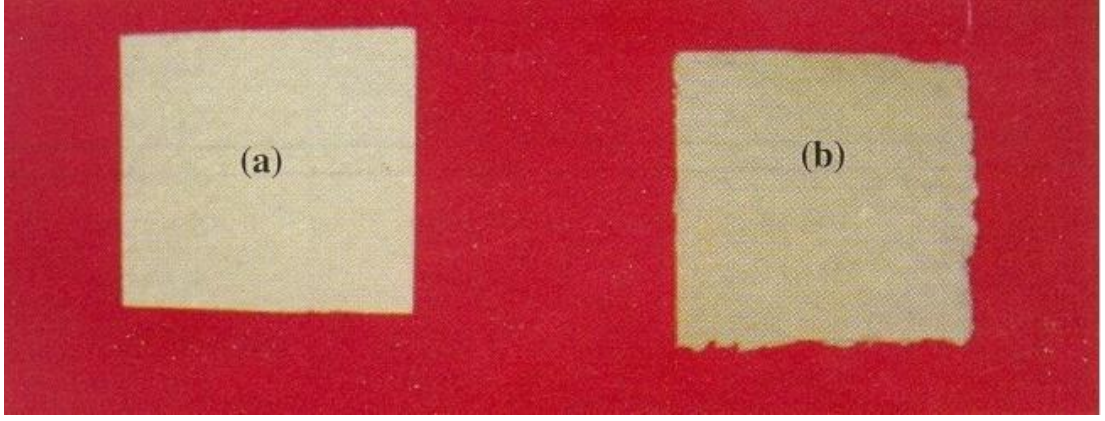
Hazırlanan 4 numunenin duman bastırıcı özellikleri bir duman odasında Corr cinsinden ölçülmüştür. En iyi sonucu yine en çok ATH ve çinko borat içeren 4 nolu numune vermiştir.

Tablo 2.8. Duman bastırıcı özellikleri test edilen 4 numunenin Corr cinsinden duman yoğunlukları [5].

Numune no	Corr
1	184
2	157
3	122
4	126

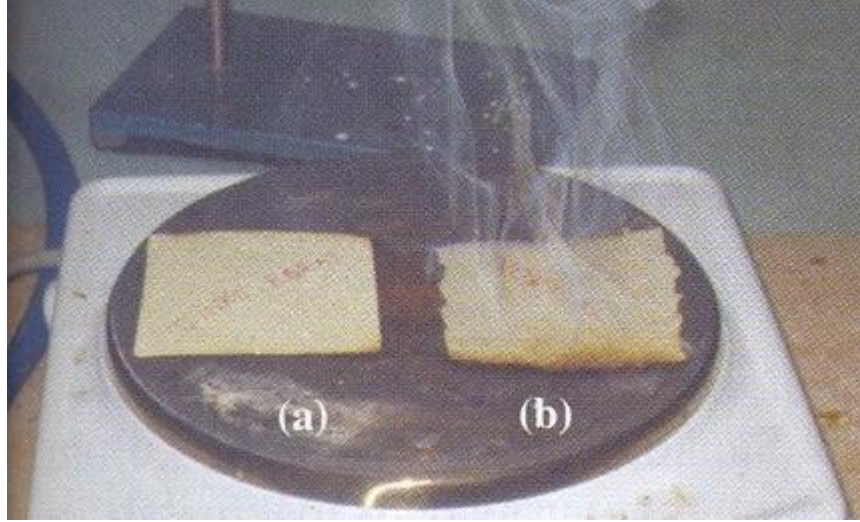
2.7. Çinko boratın alev geciktirici olarak kağıtta kullanılması

Yukarıdaki bölümlerde belirtildiği gibi ZB, alev geciktirici olarak kablo dışındaki değişik alanlarda da kullanılmaktadır. Bu uygulamalara örnek olarak çinko boratın kağıda kazandırdığı yanmazlık özelliği gösterilebilir. Yapılan bir çalışmada [19] yerli olarak üretilen çinko oksit ve borik asit karışımlarının suda 95° C sıcaklıkta 24 saat boyunca birlikte liçiyle üretilmiş çinko borat, kağıt hamuruna karıştırılarak ZB'nin, kağıdın yanma özelliklerine etkisi incelenmiştir. Şekil 2.2'de atık gazete kağıtlarından üretilen katkısız ve ZB katkılı kağıt numuneleri görülmektedir.

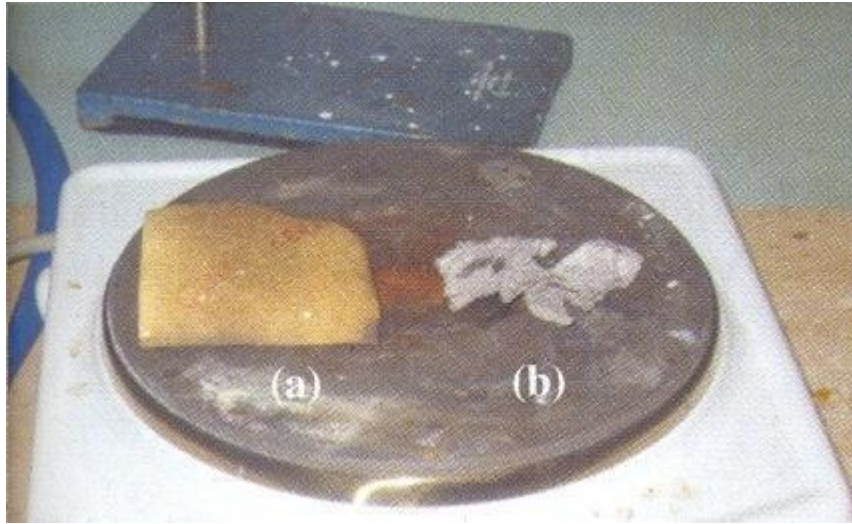


Şekil 2.2. Laboratuarda üretilen çinko borat katkılı (a) ve çinko borat katkısız (b) kağıt numuneler.

Bu numuneler hazırlandıktan sonra 250° C sıcaklıkta yanma testine tabi tutulmuştur. Şekil 2.3'ten de görüleceği gibi 1,5 dakikalık yanma testi sonunda katkısız kağıt ortalama %83,1 ağırlık kaybederken, ZB katkılı kağıttaki ağırlık kaybı %31,5'te kalmıştır.



i



ii

Şekil 2.3. Çinko borat katkılı (a) ve katkısız (b) kağıt numnelerinin yanma testi. i: 0,5 dakika sonra, ii: 1,5 dakika sonra.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammaddeler ve Hammaddelerin Karakterizasyonu

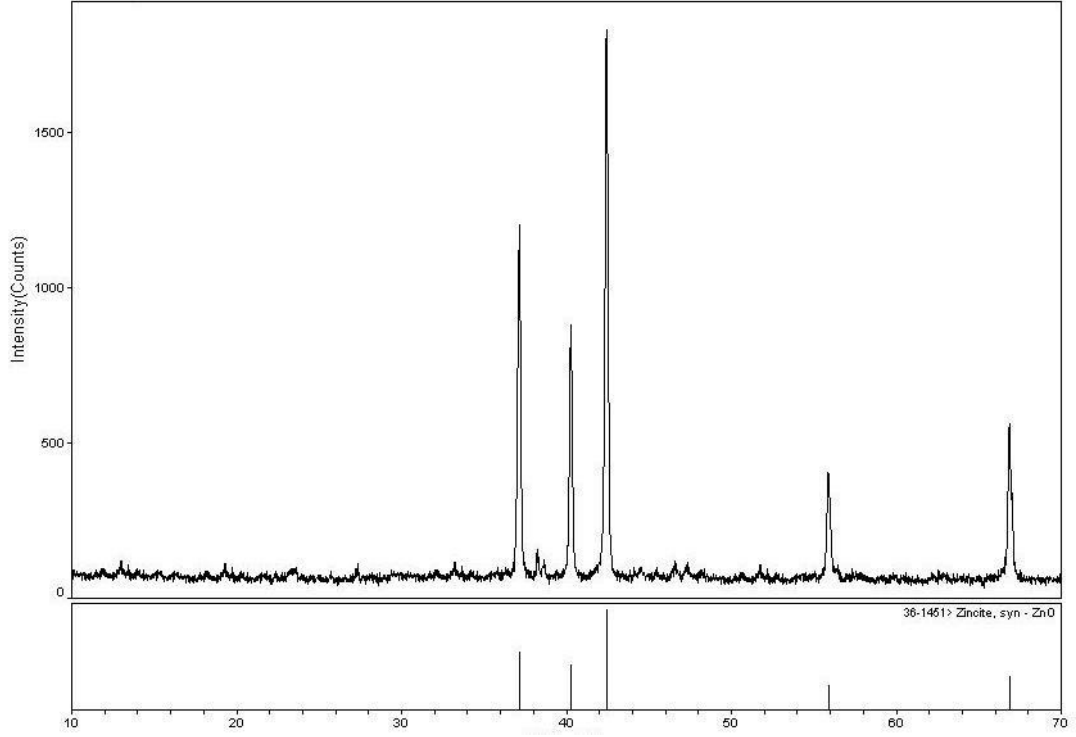
Yapılan çalışmalarda ETIBANK'tan temin edilen borik asit ve Has Metal'den temin edilen çinko oksit kullanılmıştır. Hammaddeler kimya laboratuvarlarında analiz edilmişlerdir. Sonuçlar Tablo 4.1 ve Tablo 4.2 de verilmektedir.

Tablo 3.1. Kullanılan borik asidin kimyasal bileşimi.

Borik Asit	
Bileşim	%
B ₂ O ₃	56,30
H ₂ O	43.70

Tablo 3.2. Kullanılan çinko oksidin kimyasal bileşimi.

Çinko Asit	
Bileşim	%
ZnO	99,4
Pb	< 0,01
Fe	< 0,01
Cu	< 0,05
Mn	< 0,05
Cd	< 0,05



Şekil 3.1. Kullanılan ZnO'nun X-ışınları difraksiyon görüntüsü.

3.2. Kullanılan cihaz ve malzemeler

Yerli kaynaklardan çinko borat eldesi amacıyla yapılan deneylerde bölüm 4.1'de verilen hammaddeler dışında merck safiyetinde çeşitli kimyasallar, destile su, teknik safiyette temizleme amacıyla H_2SO_4 ve yine teknik safiyette HCl kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan cihazlar; kontakt termometre kontrollü Yellowline marka ısıtıcı ve karıştırıcı, Ika-Combimag marka ısıtıcı, Schott-CG840 marka pH metre, laboratuvar tipi otoklav, Heraeus marka etüv, çeşitli ebatlarda uskurlar, rozantel ve vakumlu ruçe mayerinden filtrasyon ünitesi ve çeşitli manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır.

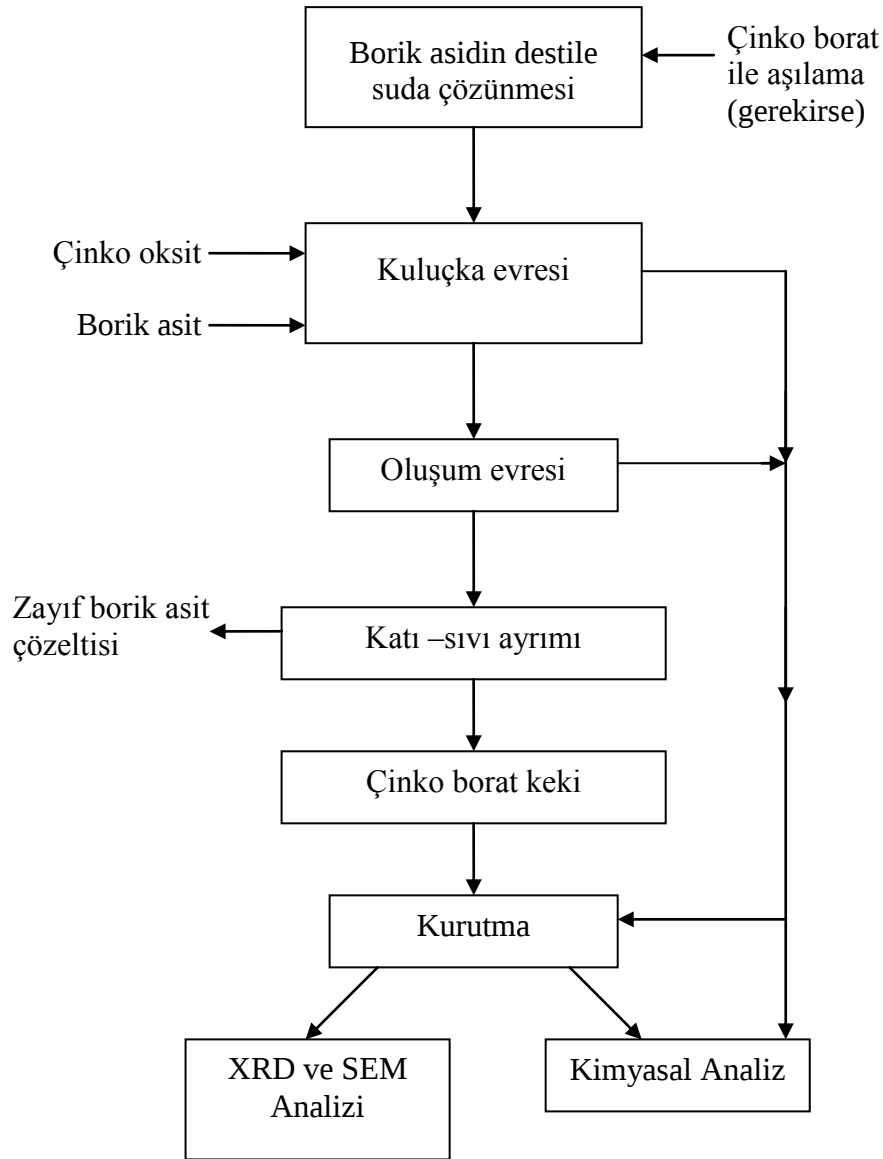
Analizler sırasında titrasyon için EDTA (Titriplex 3), çözücü olarak analitik safiyette nitrik asit ve indikatör olarak Eriochrome Black T kullanılmıştır. X-ışınları analizinde ise Rigaku Denki Co. marka XRD cihazı, görüntü analizlerinde JEOL ve Rigaku marka SEM cihazları ve aletli analizlerde Perkin-Elmer 1100b AAS cihazı kullanılmıştır.

Üretilen çinko boratın bakır iletkenli, PVC yalıtkanlı kabloya ilavesi ise Atılım Kablo tesislerindeki mikser ve budunözler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. Deneylerin yapılışı

3.3.1. Yerli kaynaklardan çinko borat eldesi

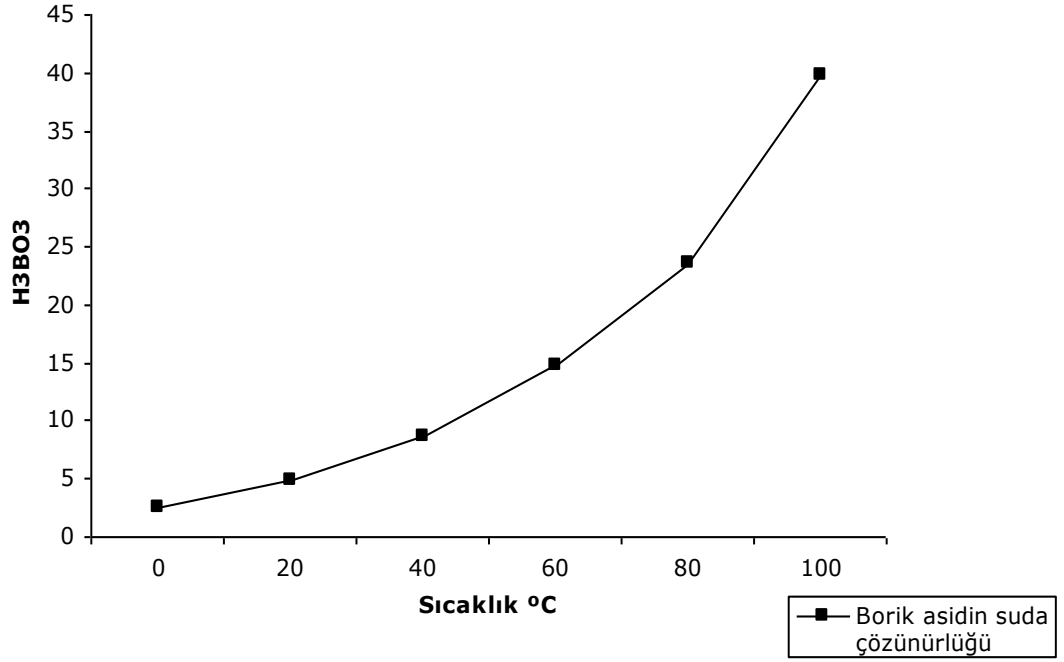
Piyasadan temin edilen borik asit, yeterli miktarda su içerisinde çözünmüştür. Aşılama yapılacaksa bu adımda daha evvelden üretilmiş çinko borat çözeltiye katılır. Deney boyunca çözelti 500 devir/dakika hızla karıştırılmıştır. Çözelti gerekli kuluçka sıcaklığına kadar bekletilmiş ve bu arada borik asidin suda tamamen çözünmesi ve çözeltinin şeffaf bir hal alması sağlanmıştır. Daha sonra çinko oksit ve borik asit çözeltiye şarj edilerek kuluçka süresince karıştırma yapılır. Kuluçkalamadan sonra çözelti sıcaklığı 90° C'ye ayarlanarak ve 4 saat karıştırma yapılmıştır. Bu süre sonunda oluşan çözelti süzölmüş ve elde edilen çinko borat keki yıkandıktan sonra etüve konumuştur. Etüvde kurutma sıcaklığı 105° C olarak seçilmiştir Daha sonra çinko borat kekinden alınan numuneler kimyasal analize ve karakterizasyon için XRD ve SEM laboratuvarlarına yollanmıştır. Bu aşamada takip edilen deneysel adımlar Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Yerli kaynaklardan çinko borat eldesi konulu çalışmada takip edilen deneysel adımlar.

3.3.1.1. Borik asidin saf suda çözünmesi

Deneylerin ilk aşaması borik asidin saf suda istenen kuluçka sıcaklığına ısıtılırken karıştırılarak çözünmesidir. Sıcaklığa göre, 100 g saf su içerisinde çözünebilecek borik asit miktarı Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3. 100 g saf su içerisinde sıcaklığın değişimine göre çözünebilecek maksimum borik asit miktarı [13].

Yapılan deneylerde 1 litrelik reaktör içerisine 500 ml saf su ve kuluçka sıcaklığına göre yeterli miktarda borik asit koyulmuş ve karıştırılarak çözelti berrak bir hal alana kadar, yani borik asit tamamen çözünene kadar beklenmiştir. Böylece bir sonraki adım olan kuluçka aşamasında oluşacak çinko borat kristalleri için uygun bir çözelti hazırlanmıştır. Aşılama yapılan deneylerde, borik asit suda çözünürken, çözeltiye 0,625 g $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ katılmıştır.

3.3.1.2. Kuluçka evresi

Berrak hale gelmiş borik asit çözeltisine B_2O_3 / ZnO molar oranı 2.0 olacak şekilde 47,85 g ZnO ve 108,25 g B_2O_3 katılmıştır. Sırasıyla 25° C, 35° C, 45° C ve 60° C’de 120 dakika süren deneyler yapılmıştır. Deneyler sırasında 30 dakikada bir numune alınmış ve pH ölçümü yapılmıştır. Alınan numuneler daha sonra kimyasal analiz ve X-ışınları ile incelenmiştir. Deneylerin yapıldığı düzenek Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.4. Yerli kaynaklardan çinko borat üretimi deneylerinin yapıldığı düzenekler.

3.3.1.3. Oluşum evresi

120 dakikalık kuluçka evresi ardından düzeneğin sıcaklığı 90°C 'ye çıkartılmıştır ve çözelti, kristal büyütme amacıyla 4 saat süreyle bu sıcaklıkta karıştırılmıştır. Bu süre boyunca 60 dakikada bir pH ölçümü yapılmış ve oluşan çinko borat formunun takibi için numune alınmıştır. Bu numuneler daha sonra kimyasal analiz ve X-ışınları yöntemleriyle incelenmiştir.

3.3.1.4. Katı - sıvı ayrımı ve kurutma

4 saatlik oluşum evresi sonunda çözelti, su trombu yardımıyla katı – sıvı ayrımına tabi tutulmuştur. Elde edilen çinko borat keki 105°C 'ye ayarlanan etüve konularak

kurutulmuştur. Kurutulmuş kek yine kimyasal analiz, X-ışınları ve SEM yöntemleriyle incelenmiştir.

3.3.2. Elde edilen çinko boratın yanmaz kablo imalinde kullanılması

Üretilen $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ formundaki çinko borat Atılım Kablo'ya götürülerek değişik oranlarda PVC kabloya katılmıştır. Karışım kablo hammaddesi, bıçaklı mikserlerde bağlayıcı yardımıyla yapılmıştır. Çinko borat içermeyen ve %3'e kadar çinko borat içeren kablo hammaddesi daha sonra budunözlerde 5 farklı renkte bakır iletkenli, PVC yalıtkanlı kablo numunesi haline getirilmiştir. Daha sonra bu numunelerin açık kap alev alma sıcaklıkları SETA marka cihazda (Şekil 3.5) ölçülmüş ve SEM fotoğrafları çekilmiştir.



Şekil 3.5. Numunelerin açık kap alev alma sıcaklıklarının ölçüldüğü SETA marka cihaz.

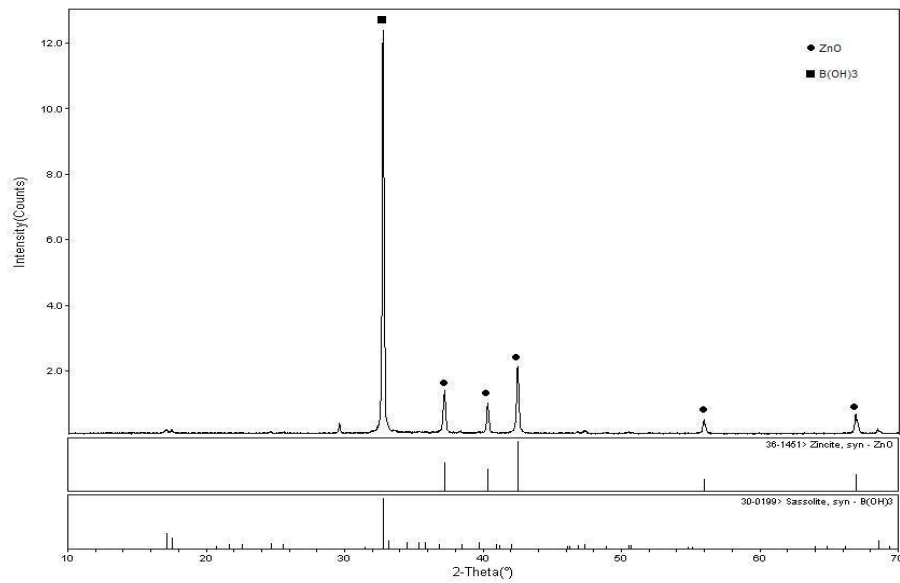
4. DENEY SONUÇLARI

4.1. Kuluçka evresi

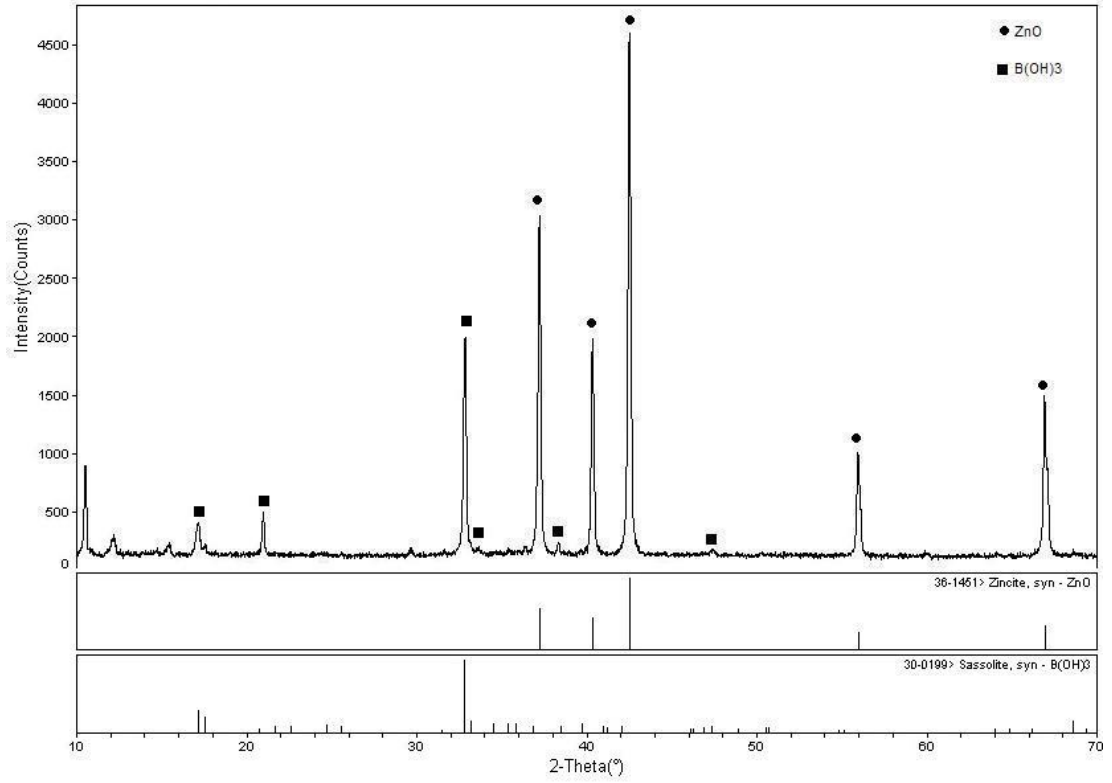
4 farklı sıcaklıkta yapılan kuluçka evresi deneylerinde 30 dakikada bir numune alınmış ve yine 30 dakikada bir pH ölçümü yapılmıştır. Alınan numunelerin ağırlıkça Zn yüzdeleri kimyasal analiz yöntemleriyle belirlenmiş ve X-ışınları yardımıyla kuluçka evresi sonunda oluşumun ne aşamaya geldiği gözlenmiştir. Deneysel bulgular Tablo 4.1 ve Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmektedir.

Tablo 4.1. 4 farklı sıcaklıkta yapılan kuluçka deneylerinden alınan numunelerin kimyasal analiz sonrasında ağırlıkça Zn yüzdeleri ve deneyler sırasındaki pH değişimi.

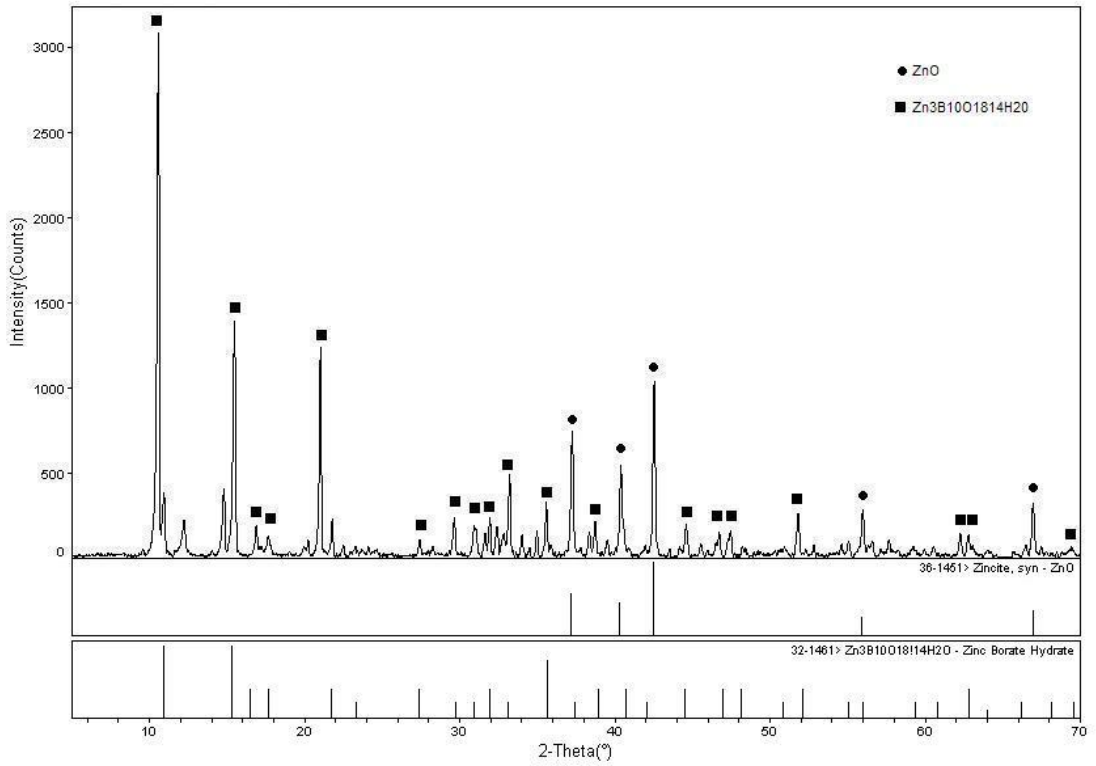
t, dakika	25° C	pH	Zn	35° C	pH	Zn	45° C	pH	Zn	60° C	pH	Zn
30		5,1	22,17		4,8	21,87		4,5	24,6		3,7	32,82
60		5,1	23,76		4,8	27,13		4,4	26,6		3,6	33,75
90		5,0	26,22		4,8	28,69		4,3	27,7		3,5	36,12
120		4,9	25,12		4,7	28,18		4,2	28,2		3,4	37,54



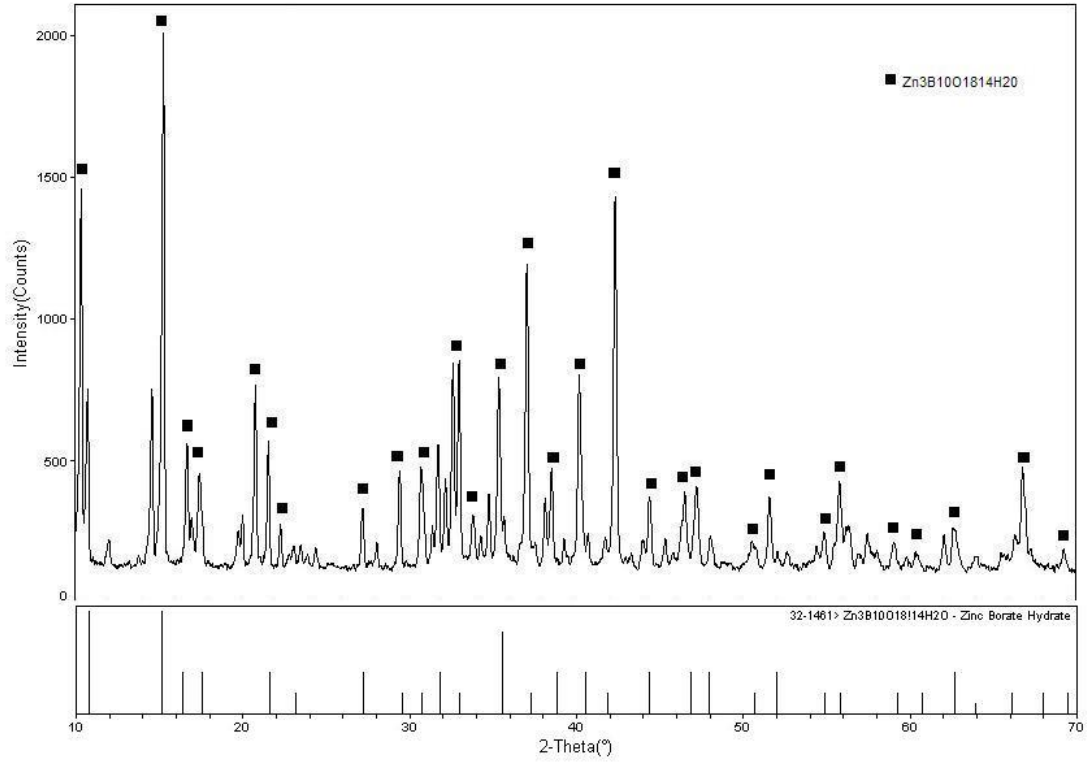
Şekil 4.1. 25° C’de kuluçka evresi sonucunda alınan numunenin X-ışınları görüntüsü.



Şekil 4.2. 35° C’de kuluçka evresi sonucunda alınan numunenin X-ışınları görüntüsü.

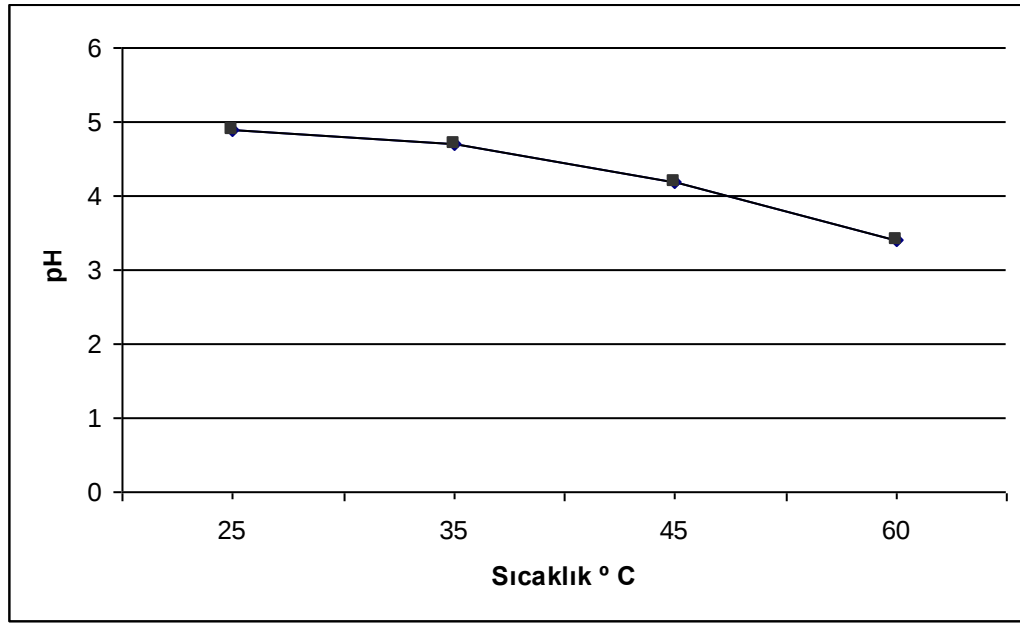


Şekil 4.3. 45° C’de kuluçka evresi sonucunda alınan numunenin X-ışınları görüntüsü.



Şekil 4.4. 60° C’de kuluçka evresi sonucunda alınan numunenin X-ışınları görüntüsü.

Bu tablo ve şekiller incelendiğinde kuluçka evresinde çinko borat oluşumunun başlangıcının, sıcaklık ve pH ile doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir. 25° C sıcaklığında pH hemen hemen hiç değişmezken, 45° C ve 60° C’lerde pH’nın azalma eğilimi gösterdiği, 60° C’de 3,4’e kadar azaldığı tespit edilmektedir. 25° C ve 35° C’lerde, pH’nın 4,7 ile 4,9 olduğu şartlarda yapı hala serbest çinko oksit ve bor hidroksitlerden oluşmaktadır. Kuluçka sıcaklığı 45° C’ye çıktığında ise serbest çinko oksit yanında ilk embryo halindeki çinko borat bileşiği $Zn_3B_{10}O_{18}.14H_2O$ oluşmaktadır. Çözeltideki serbest çinko oksidin tamamıyla bu bileşiğe dönüşmesi ise 60° C sıcaklıkta 3,5 civarında pH’larda meydana gelmektedir. Kuluçka evresinde 120 dakika sonunda değişik sıcaklıklar için pH’nın değişimi Şekil 4.5’te verilmektedir.



Şekil 4.5. Kuluçka evresinde değişik sıcaklıklara göre pH değişimi.

4.2. Oluşum evresi

Kuluçkalamadan sonra çinko boratın meydana getirilmesinde zamanın, otoklavlanmanın ve aşılamanın etkisi incelemek amacıyla bu grup deneylerde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Bu numunelerin kimyasal analizler ve pH değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

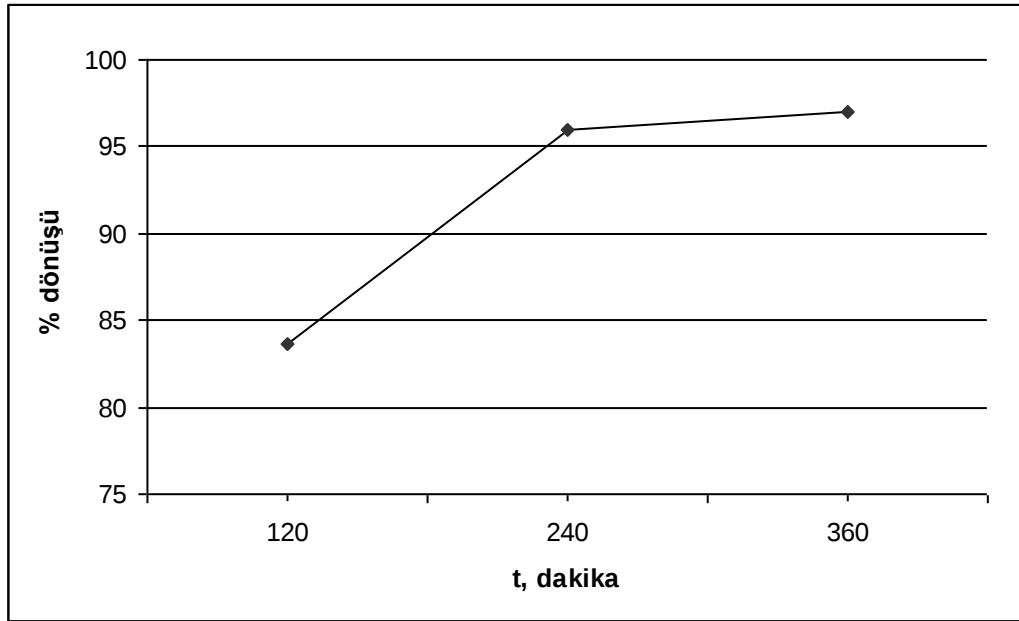
Tablo 4.2. Oluşum evresinde elde edilen çinko borat ürünlerindeki çözelti pH’ları ve % Zn değerleri

t, dakika	25° C	pH	Zn	35° C	pH	Zn	45° C	pH	Zn	60° C	pH	Zn
120		5,15	25,1		4,8	28,2		4,58	28,2		3,5	30,9
240		3,15	28,8		3,75	29,5		3,95	29,9		3,7	32
360		3,27	29,1		3,17	29,9		3,2	31,9		3,2	32,8
otoklav	105° C	pH	Zn	120° C	pH	Zn						
120		3,72	27,47		3,81	27,4						
240		3,68	28,77		3,5	30,5						
360		3,78	36,8		3,7	33,4						
aşılı	35° C	pH	Zn	60° C	pH	Zn						
120		5,4	33,73		4,54	35,4						
240		4,28	30,79		4,45	30,4						

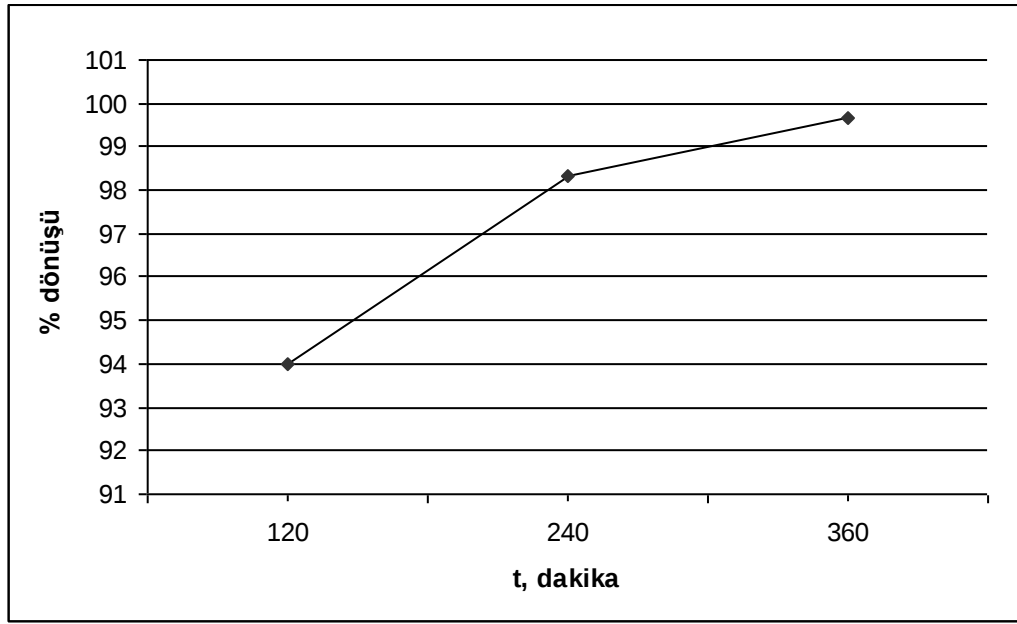
360	4,27 30,78	4,3 30,2
-----	------------	----------

4.2.1 Sıcaklığın, sürenin ve pH'ın etkisi

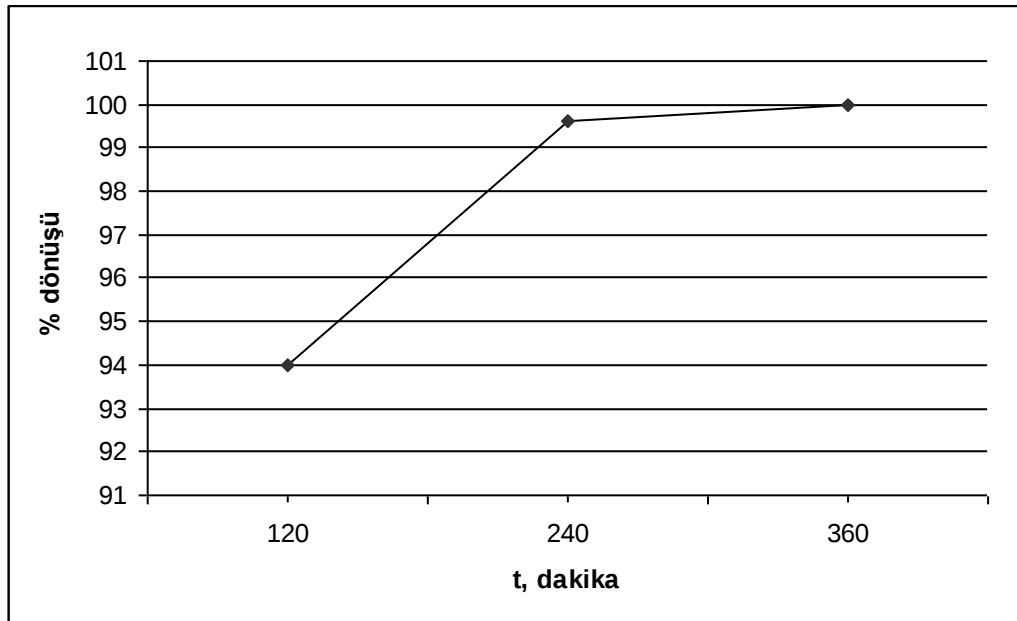
Oluşum evresi sırasında zamana bağlı olarak alınan numunelerin kimyasal analizleri yapılmış ve ağırlıkça % Zn değerleri belirlenmiştir. Elde edilen çinko borat oluşum dönüşüm verimleri Şekil 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'de gösterilmektedir. Bu ürünlerin XRD görüntüleri ise Şekil 4.10, 4.11, 4.12 ve 4.13 de görülmektedir. Dönüşüm verimleri hesaplanırken 3,5 sulu çinko boratın % 30,01 teorik çinko içerdiği göz önüne alınmaktadır. Tablo 4.2'den çıkan önemli bir bulgu da kuluçkadan sonra bütün sıcaklıklarda tam çinko borat dönüşümünün pH 3,2 civarında olmasıdır.



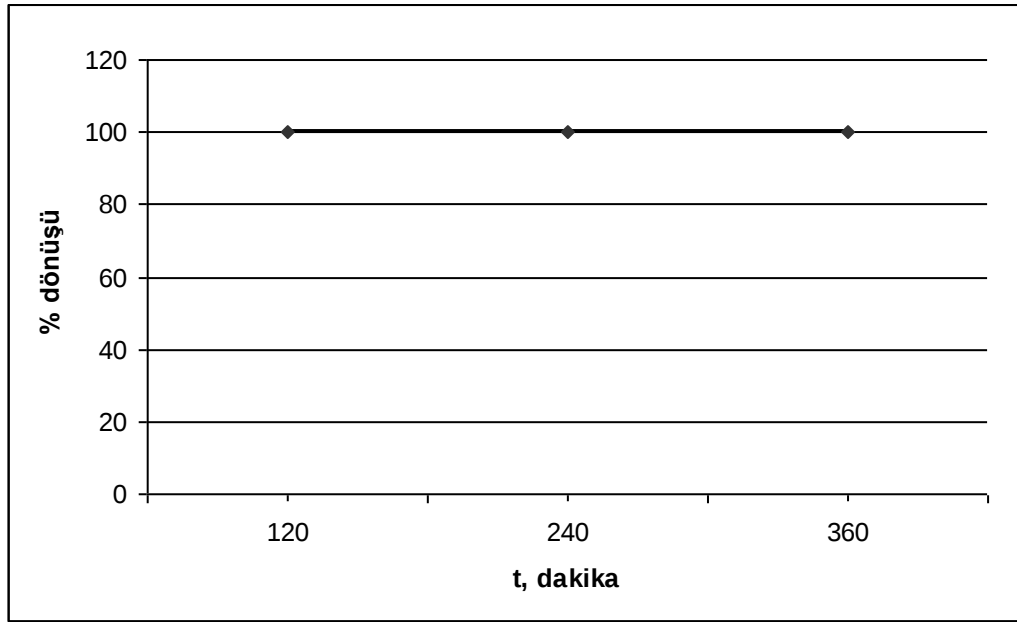
Şekil 4.6. 25° C'lik kuluçka numunesinin 90 ° C sıcaklıkta çinko borata dönüştürülmesi sırasında, çinko borat dönüşüm veriminin zamana göre değişimi.



Şekil 4.7. 35° C'lik kuluçka numunesinin 90 ° C sıcaklıkta çinko borata dönüştürülmesi sırasında, çinko borat dönüşüm veriminin zamana göre değişimi.

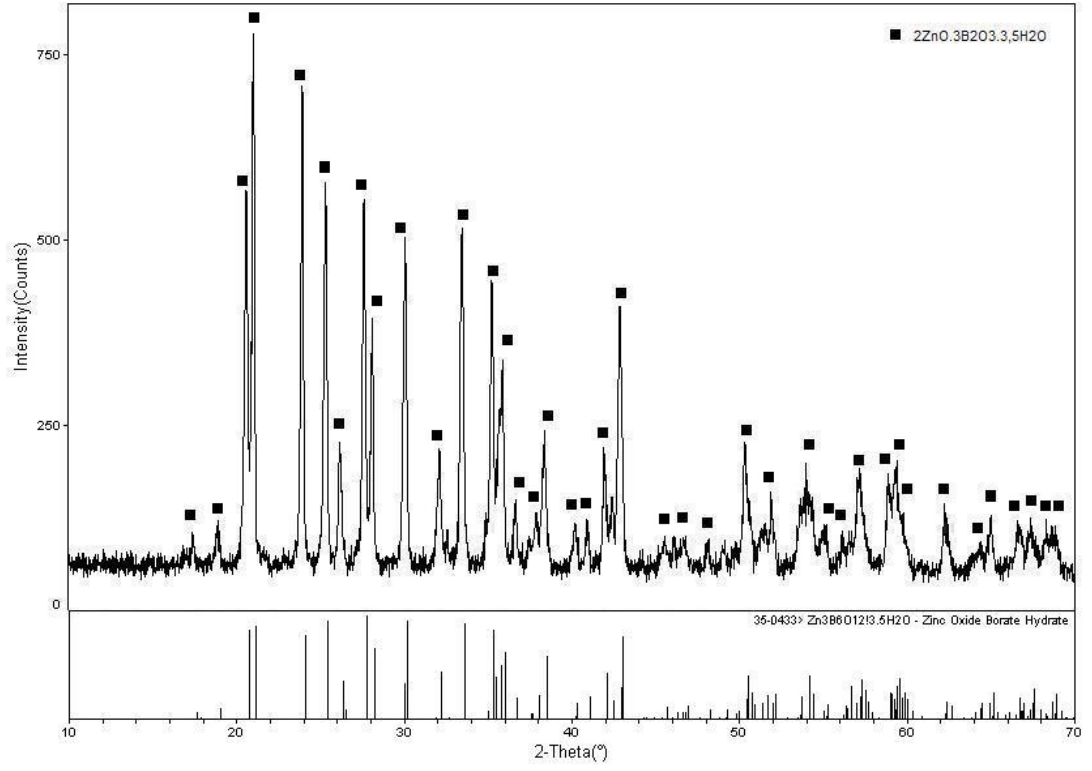


Şekil 4.8. 45° C'lik kuluçka numunesinin 90 ° C sıcaklıkta çinko borata dönüştürülmesi sırasında, çinko borat dönüşüm veriminin zamana göre değişimi.

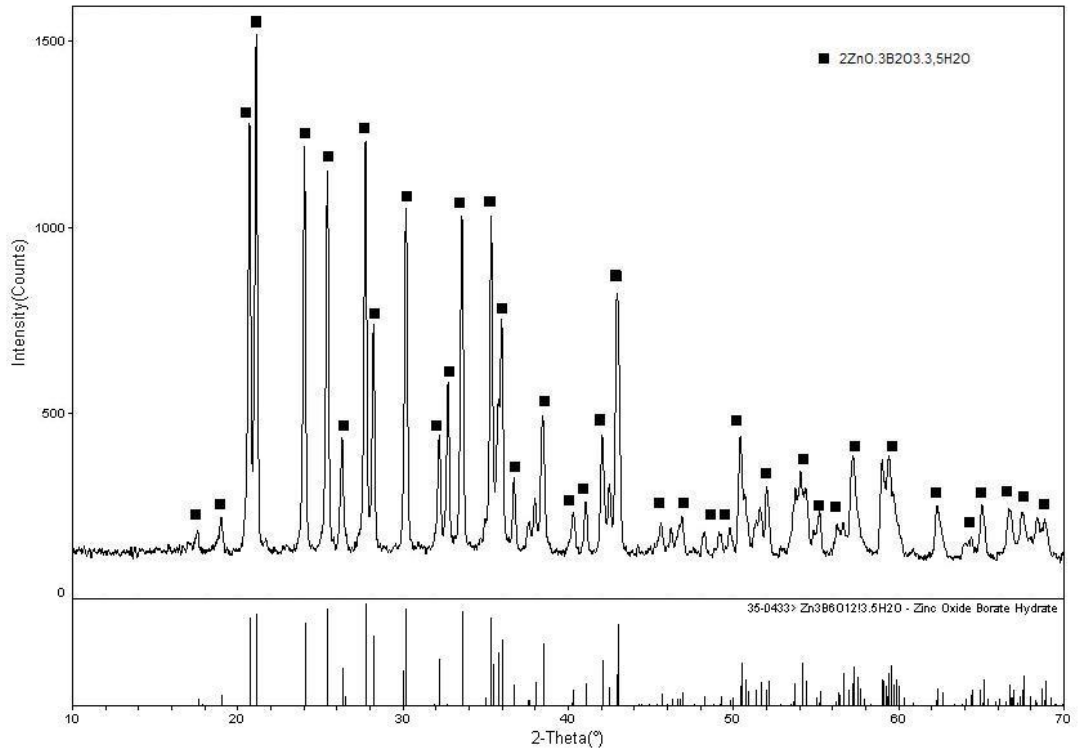


Şekil 4.9. 60° C’lik kuluçka numunesinin 90 ° C sıcaklıkta çinko borata dönüştürülmesi sırasında, çinko borat dönüşüm veriminin zamana göre değişimi.

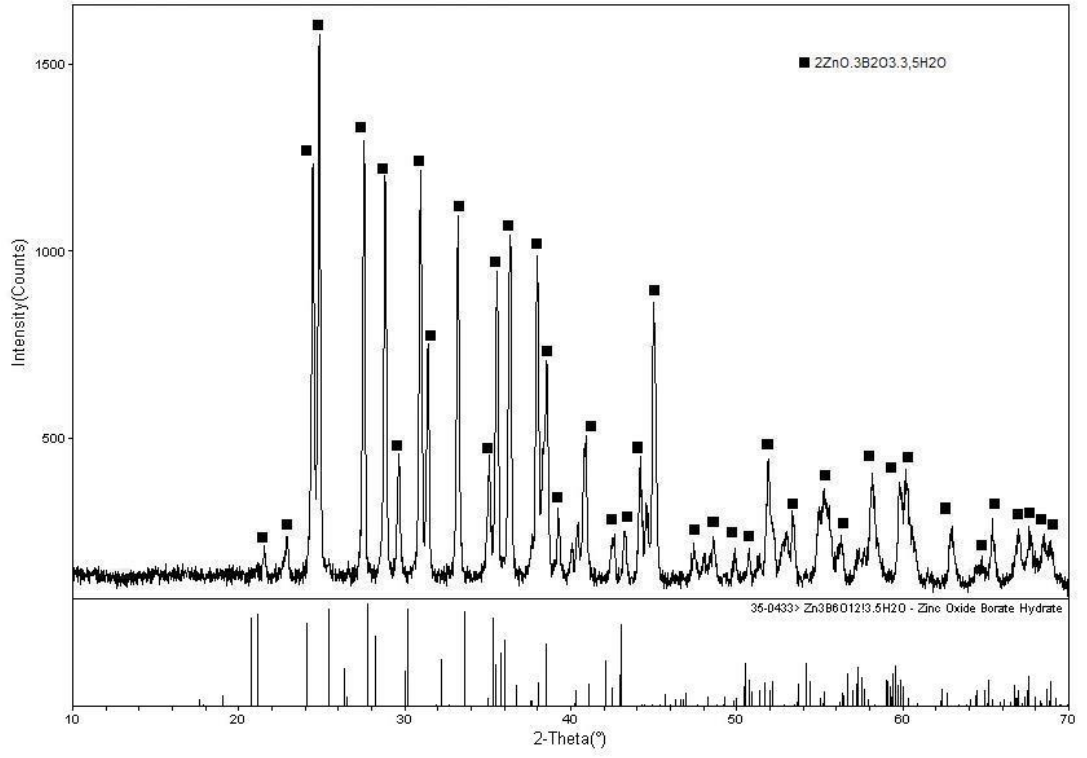
Zaman – verim şekillerinden görüldüğü gibi kuluçkalam işleminden sonra çinko boratın oluşumunda yeterli süre, kuluçkalama sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Tam dönüşümün gerçekleştiği süreler 25 ° C’deki kuluçka numunesi için 360 dakikadan daha uzunken, 35 ° C’lik kuluçkalamada bu süre 360 dakikadır. 45 ° C’deki kuluçka numunesinin tam dönüşümü 240 dakkada sağlanırken, 60 ° C’luk kuluçka numunesinin tam olarak çinko borata dönüşümü için 120 dakika yetmektedir. Bu zaman verim diyagramlarında elde edilen tam dönüşmüş numunelerin X-ışınları görüntüleri de bu sonuçları doğrulamaktadır.



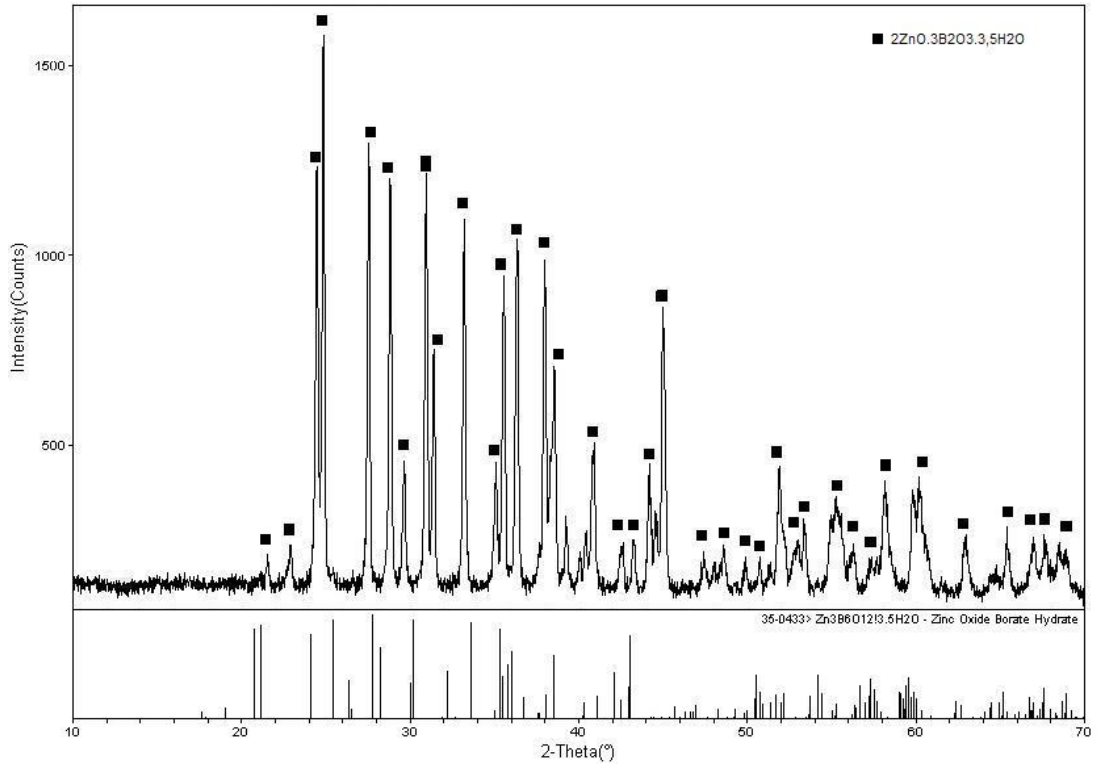
Şekil 4.10. 25° C’de yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi.



Şekil 4.11. 35° C’de yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi.



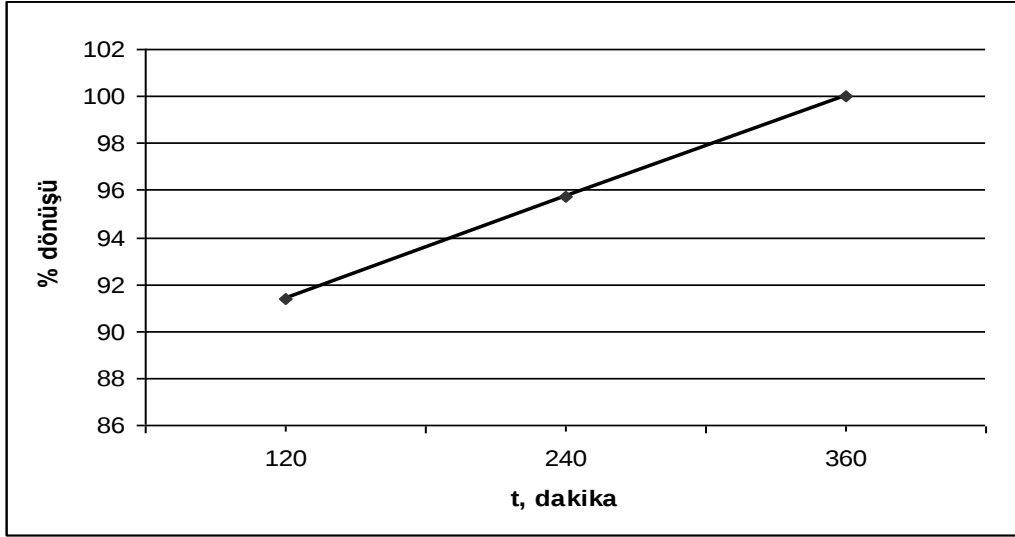
Şekil 4.12. 45° C’de yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi.



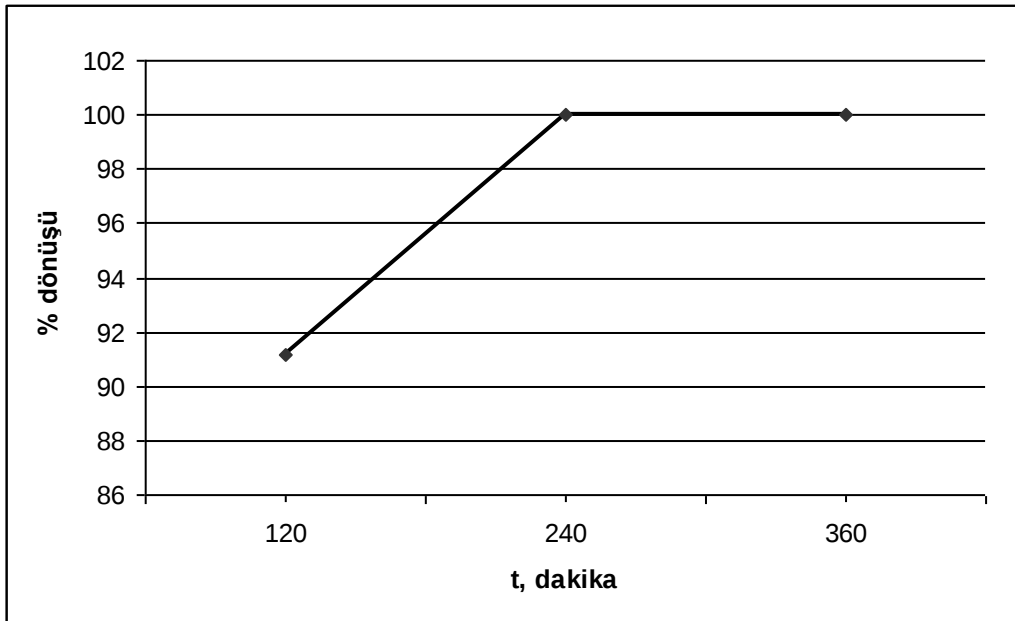
Şekil 4.13. 60° C’de yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi.

4.2.2. Otoklavlamanın etkisi

Bu grup deneylerde 105° C (1,2 bar) ve 120° C (2 bar) olarak 2 değişik şartta aşısız, doğrudan çinko oksit ve borik asit şarjıyla çinko borat oluşturulmaya çalışılmıştır. şekil 4.14'te 105° C için, şekil 4.15'te de 120° C sıcaklıkları için zaman – verim değişim gösterilmektedir.

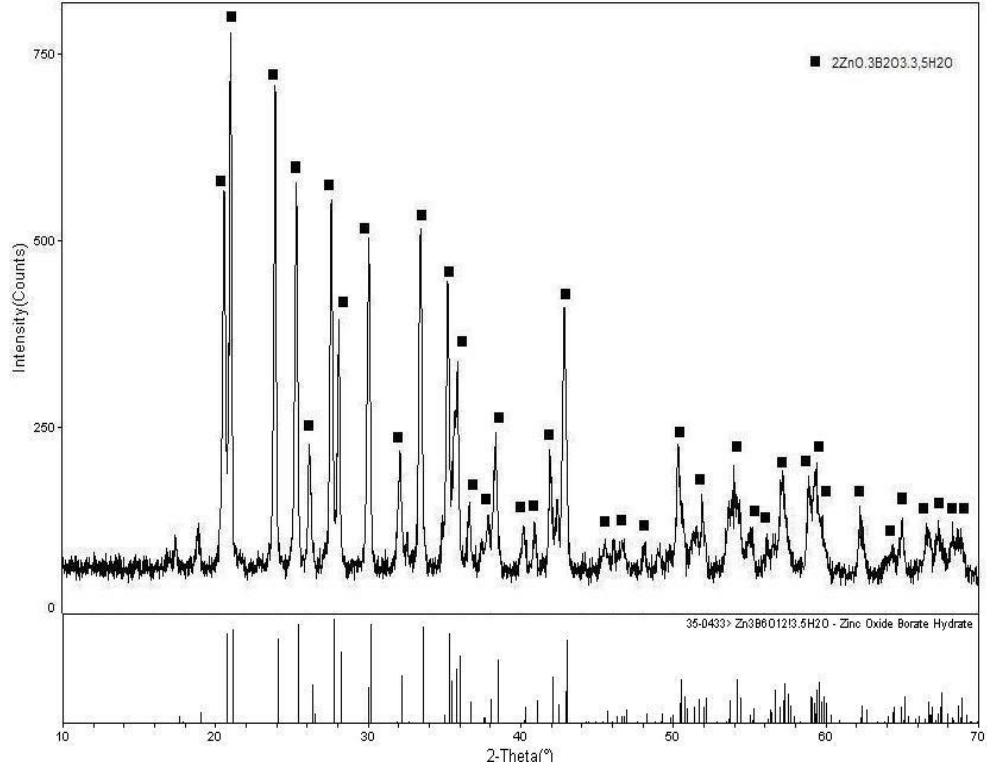


şekil 4.14. 105° C’de yapılan otoklav deneyinde doğrudan çinko borat oluşumunun zaman – verim değişimi.

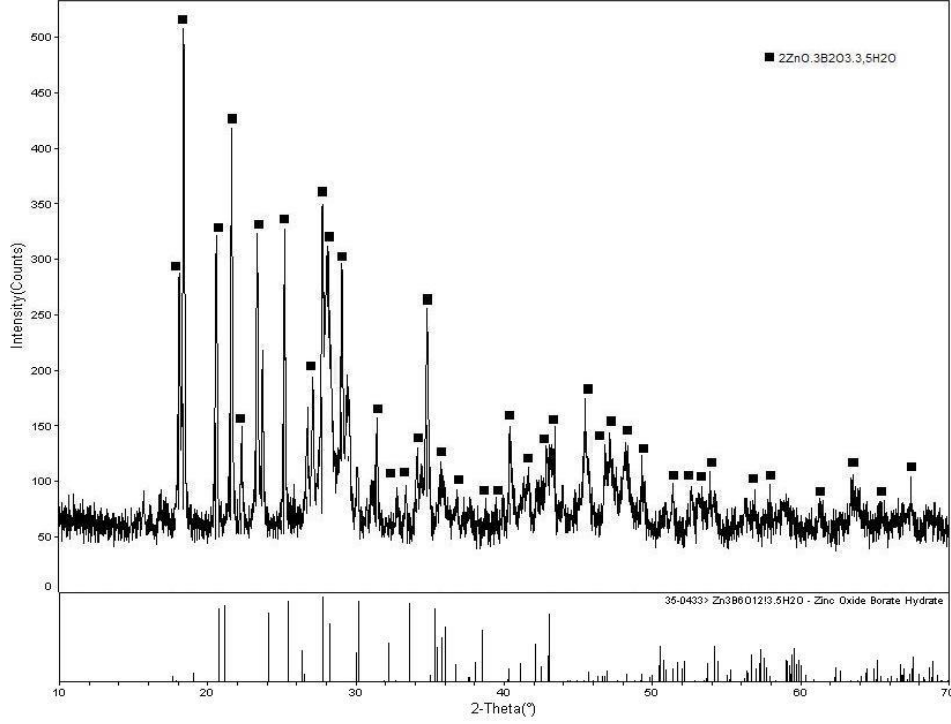


şekil 4.15. 120° C’de yapılan otoklav deneyinde doğrudan çinko borat oluşumunun zaman – verim değişimi.

Bu şekillerden görüldüğü gibi kuluçkasız olarak, doğrudan çinko boratın otoklavda basınç altında oluşturulması mümkündür. 105 ° C’de tam oluşum için 360 dakikalık süre gerekirken, 120 ° C’de 240 dakika yeterli olmaktadır. Otoklavlama şartlarında, nihai çözeltilerin pH’sı 3,7 ile 3,8 arasındadır. Bu deneylerin sonuç ürünlerinin X-ışınları görüntüleri (Şekil 4.16 ve 4.17) tam olarak çinko borat oluştuğunu göstermektedir.



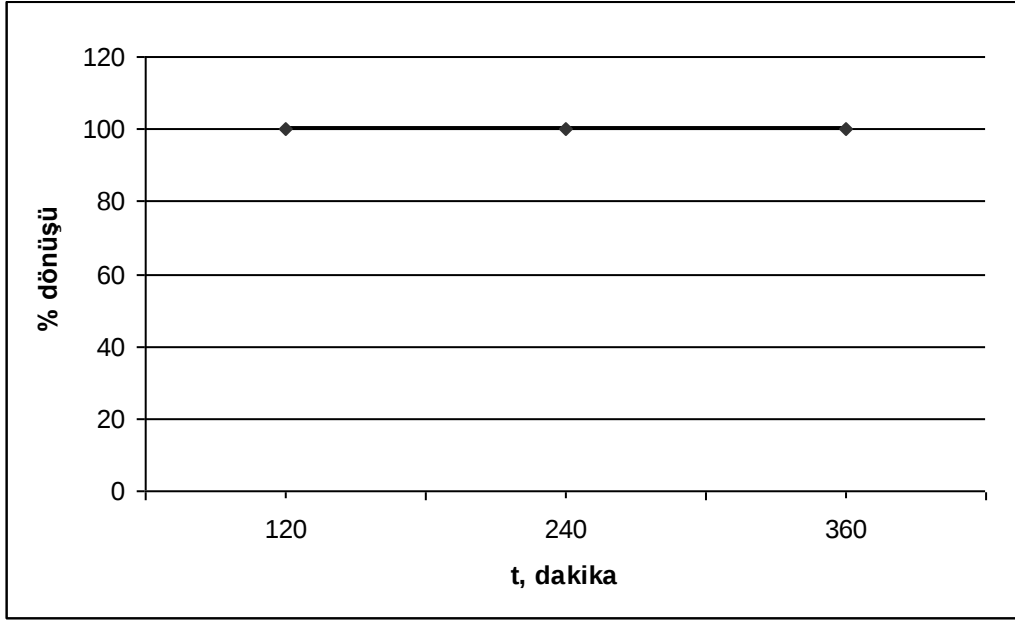
Şekil 4.16. 105° C’de otoklavda yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi.



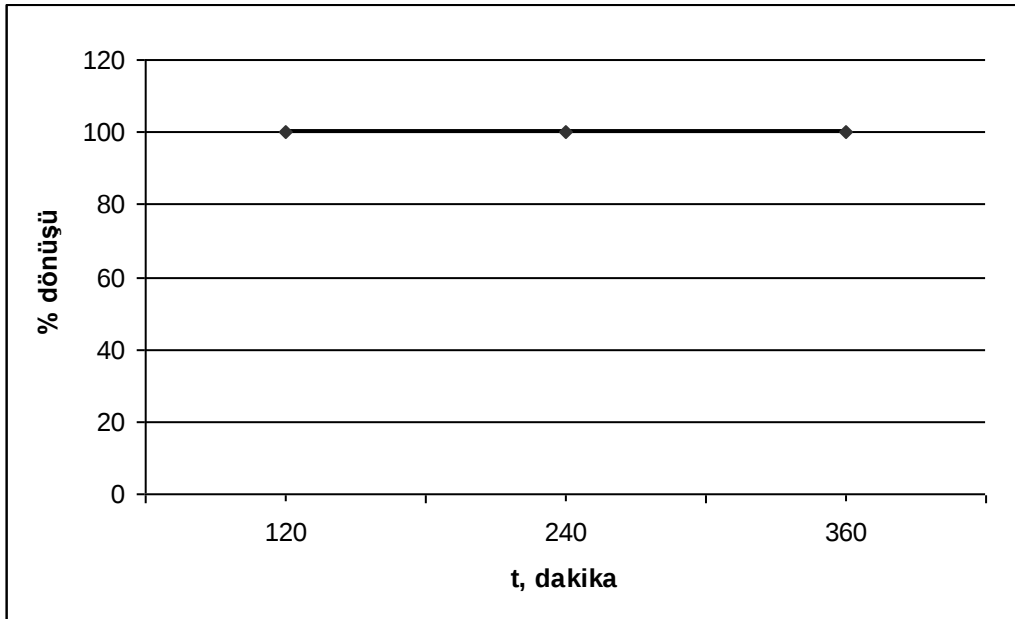
Şekil 4.17. 120° C’de otoklavda yapılan deney sonunda alınan numunenin X-ışınları analizi.

4.2.3. Aşılamanın etkisi

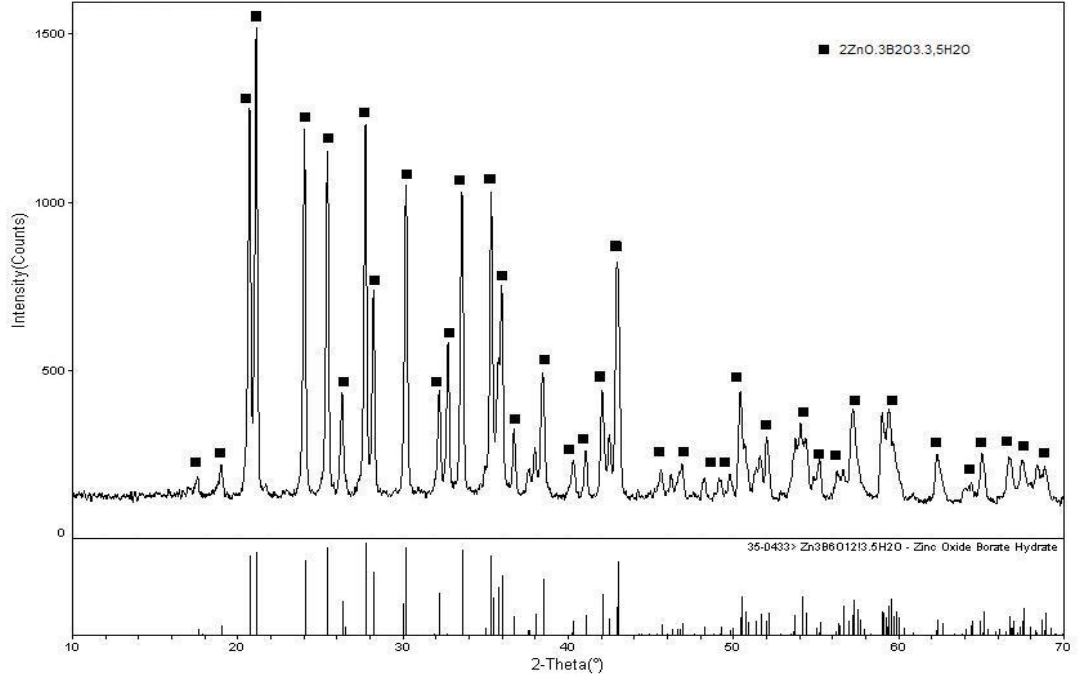
Bu grup deneylerde, 35 ° C ve 60 ° C’de kuluçkalandırılmış çözeltilerin litresine 1,25 g çinko borat aşılانarak, yine 90 ° C’de çinko borat oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu deneylerde elde edilen zaman – verim değişimlerinden de (Şekil 4.18, 4.19) görüldüğü gibi aşılama sayesinde maksimum 120 dakika içinde, çinko borata tam dönüşüm sağlanmaktadır. Şekil 4.20 ve 4.21’deki X-ışınları görüntüleri de bu sonucu doğrulamaktadır. Aşılmalı deneylerin nihai çözeltilerindeki pH, ortalama 4,3 olarak ölçülmüştür.



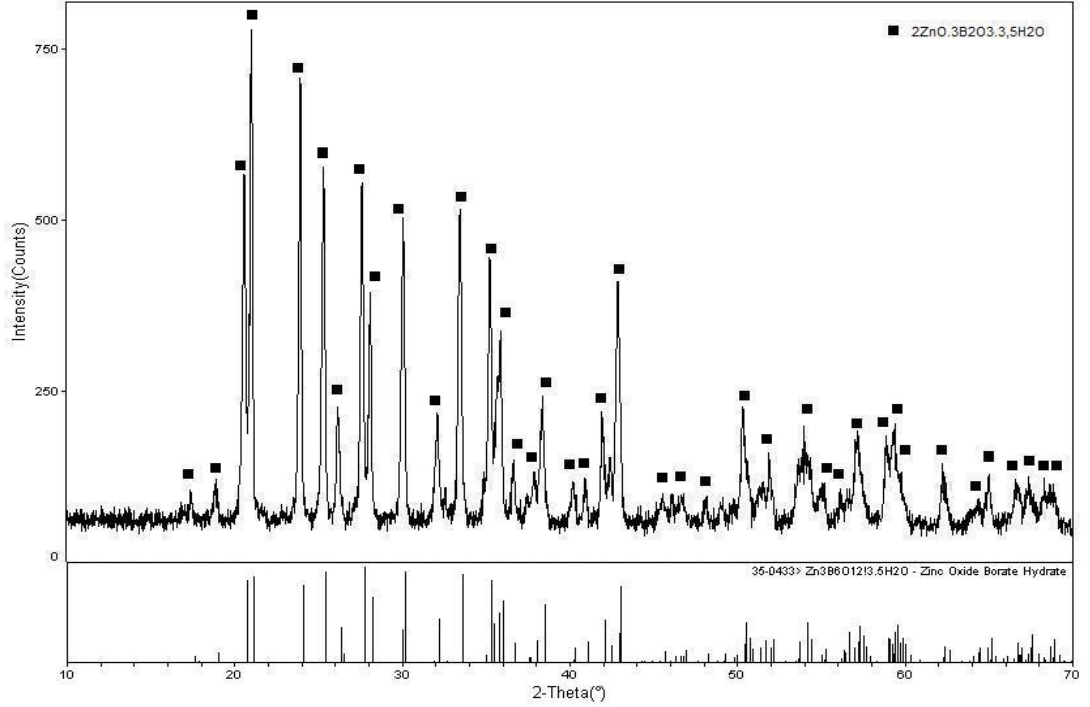
Şekil 4.18. 35° C’ de kuluçkalandırılmış numunenin, aşılı olarak 90° C’de çinko borata dönüştürülürken elde edilen zaman – verim değişimi.



Şekil 4.19. 60° C’ de kuluçkalandırılmış numunenin, aşılı olarak 90° C’de çinko borata dönüştürülürken elde edilen zaman – verim değişimi.



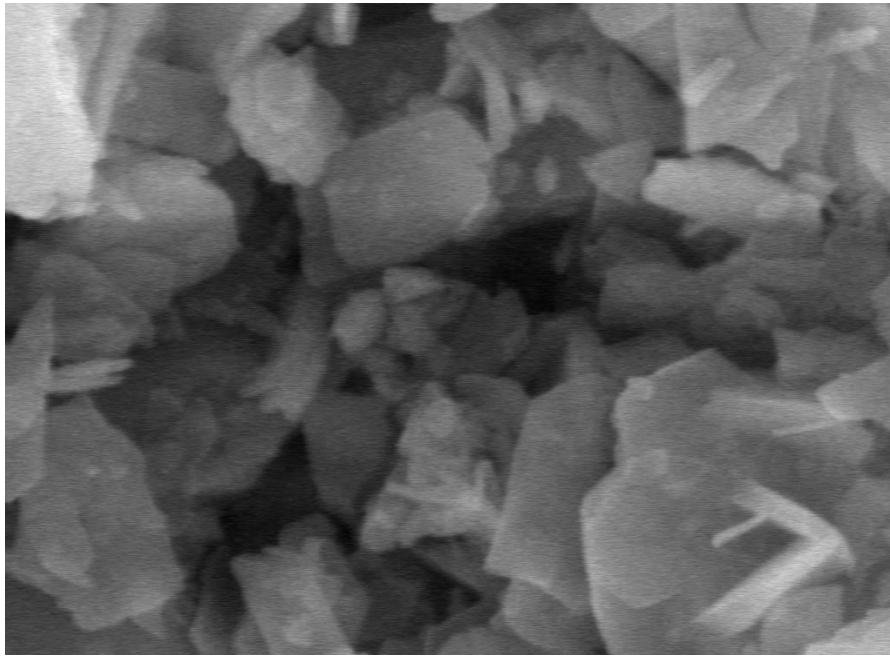
Şekil 4.20. 35° C’ de kuluçkalandırılmış numunenin, aşılı olarak 90° C’de çinko borata dönüştürülürken elde edilen X-ışını görüntüsü.



Şekil 4.21. 60° C’ de kuluçkalandırılmış numunenin, aşılı olarak 90° C’de çinko borata dönüştürülürken elde edilen X-ışını görüntüsü.

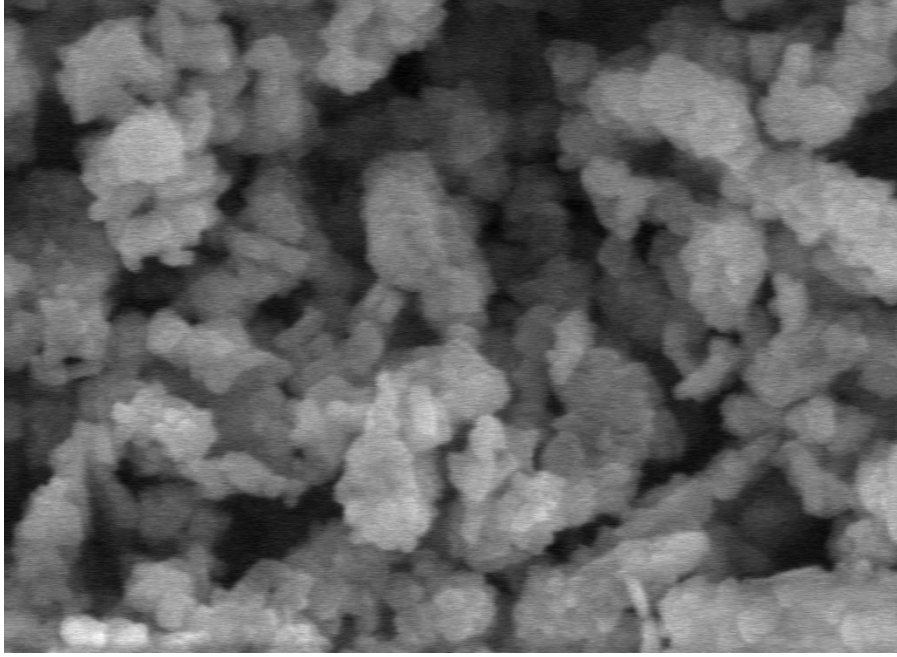
4.3. SEM analizleri

Çinko boratın yerli hammaddelerden sentezlenmesi ile ilgili deneysel çalışmalarda, gerek kuluçkalama, gerekse çinko borat oluşturma kademelerinde elde edilen bazı numunelerin SEM görüntüleri şekil 4.22, 4.23, 4.24, 4.25 ve 4.26'da verilmektedir. şekil 4.22, 45° C'de yapılan çinko borat kuluçkalama numunesinin SEM görüntüsünü göstermektedir. Bu görüntü incelendiğinde 2 farklı yapı görülmektedir. Bu yapılardan 0,2 ila 0,5 μm arasında tane boyutuna sahip olanlar, serbest çinko oksitleri, boyutları 1 μm'dan 3 μm'a kadar değişen şekilsiz taneler ise, ilk çinko borat nüvelerini göstermektedir.



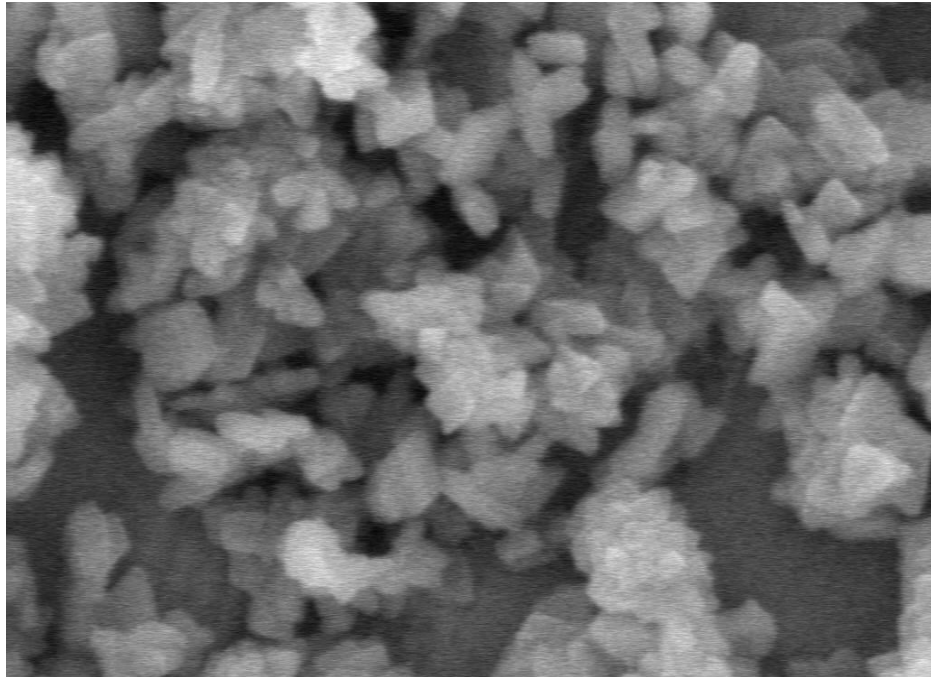
şekil 4.22. 45° C'de kuluçka halindeki çinko boratın 7500 büyütmeli SEM görüntüsü.

45° C'de kuluçkalandırılmış ve 90° C'de oluşumu tamamlanmış çinko boratın SEM görüntüsü şekil 4.23'tedir. Bu şartlarda oluşturulan çinko boratın ortalama tane boyutu 1 ila 1,5 μm arasındadır.



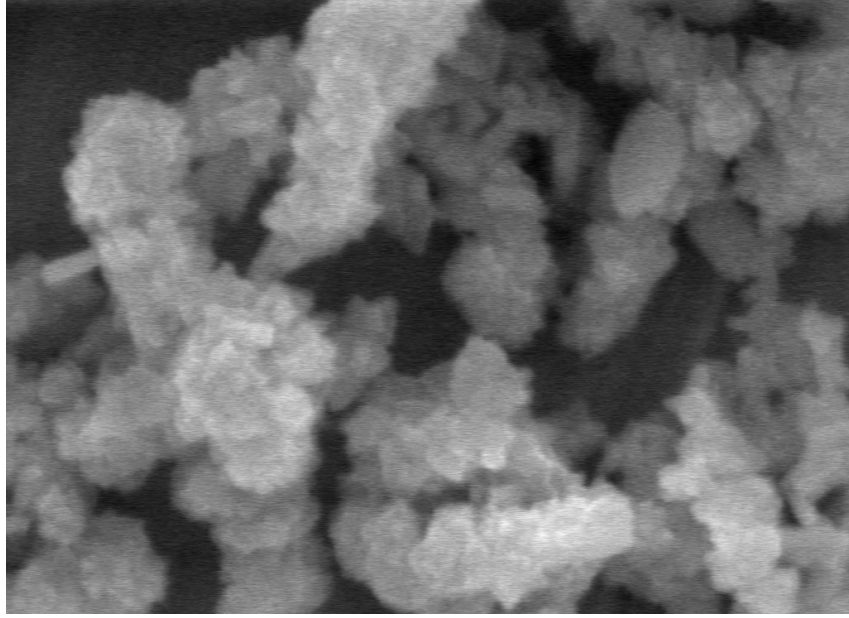
Şekil 4.23. 45° C’de kuluçkalandırılmış ve 90° C’de oluşturulmuş çinko boratın 7500 büyütme SEM görüntüsü.

Aynı sıcaklıkta oluşturulan ancak 60° C’de kuluçkalandırılan çinko boratın SEM görüntüsü ise Şekil 4.24’tedir. Bu şartlarda oluşan çinko borat, daha küçük tane boyut aralığındadır. Ortalama tane boyutu 0,25 ila 0,5 μm arasındadır.



Şekil 4.24. 60° C’de kuluçkalandırılmış ve 90° C’de oluşturulmuş çinko boratın 7500 büyütme SEM görüntüsü.

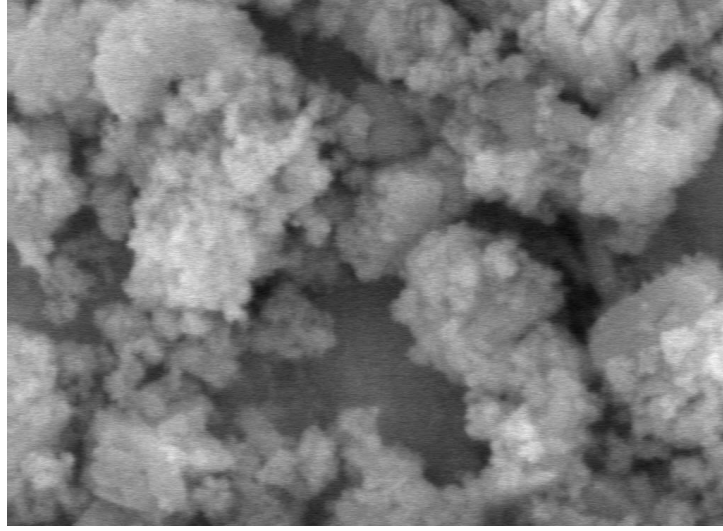
35° C’da kuluçkalandırılmış ve aşılama yapılarak 90° C’de üretilmiş çinko boratın SEM görüntüsü ise Şekil 4.25’tedir. Bu yapıdaki ortalama tane boyutu 0,6 ila 1,5 µm arasındadır.



Şekil 4.25. 35° C’de kuluçkalandırılmış ve 90° C’de aşılanarak oluşturulmuş çinko boratın 7500 büyütme SEM görüntüsü.

Şekil 4.26, 120° C ve 2 bar basınç altında doğrudan oluşturulan çinko boratın SEM görüntüsünü vermektedir. Buradaki yapının tane boyutu dağılımı daha homojen olup, ortalama 1,5 µm civarındadır.

Şekil 4.27’de gösterilen ticari çinko boratın SEM görüntüsü ile şekil 4.23, 4.24, 4.25 ve 4.26’daki deneysel üretilmiş çinko boratların SEM görüntüleri aynı karakterdedir.



Şekil 4.26. 120° C’de ve 2 barda doğrudan oluşturulan çinko boratın 7500 büyütmeli SEM görüntüsü.



Şekil 4.27. Ticari çinko boratın SEM görüntüsü [6].

4.4. Çinko Boratlı Kablo İmali

Deneysel çalışmalardan elde edilen optimal şartlarda (60 ° C’de 120 dakika kuluçka, 90 ° C’da 120 dakika oluşturma) üretilen çinko borat, bu grup deneylerde bakır tel iletkenli elektrik kablolarının PVC izolasyonuna çeşitli oranlarda katılmış, çekilen kablolarda açık kap alev alma sıcaklıkları ölçülmüş ve kablo numunelerinde SEM çalışmaları yapılmıştır.

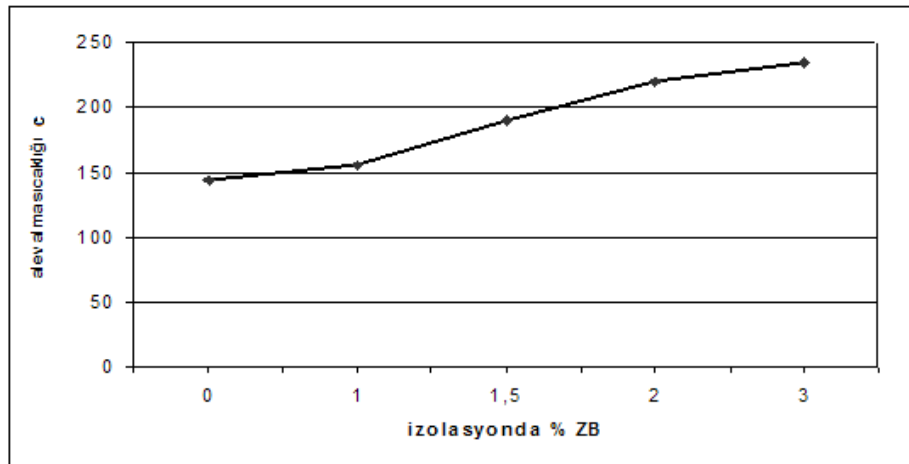
4.4.1 Çinko borat ilaveli kabloların hazırlanması ve alev alma sıcaklığı deneyleri

Deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan kabloların renkleri, izolasyon tabakasında içerdikleri % çinko borat miktarları ve açık kap alev alma sıcaklıkları Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. 5 farklı oranda çinko borat içeren kabloların alev alma sıcaklıkları.

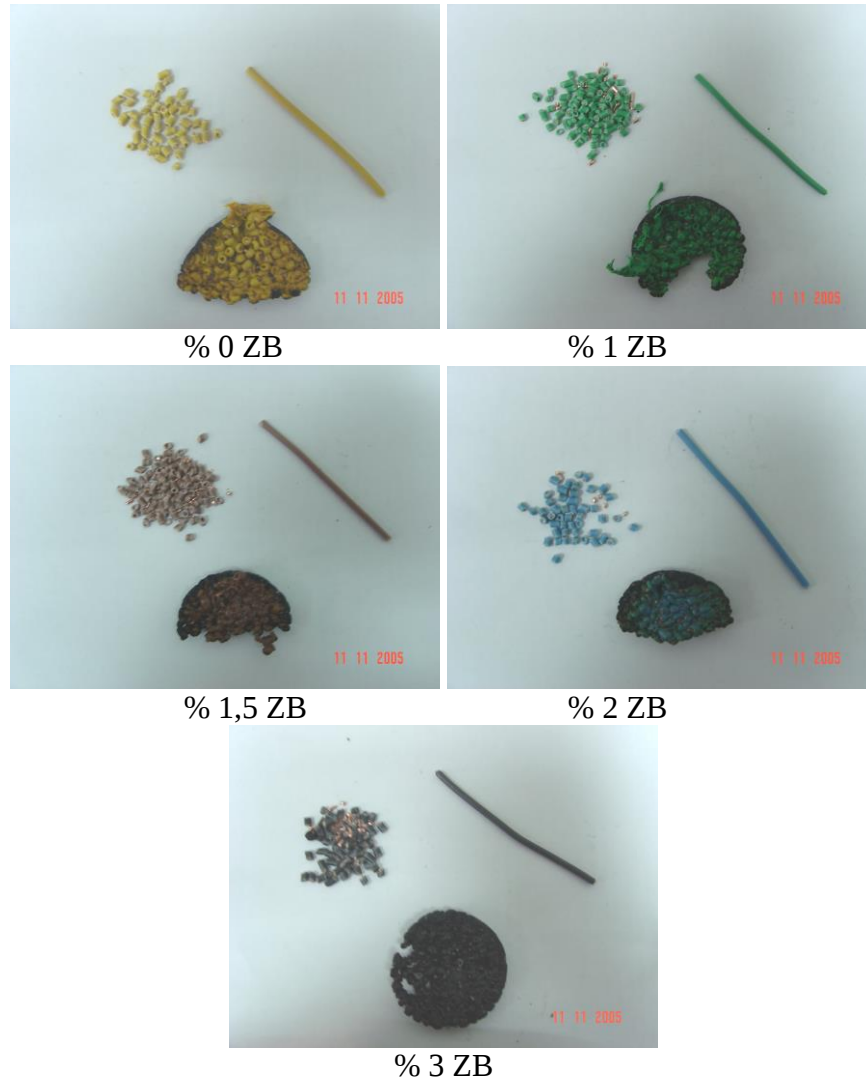
Renk	PVC izolasyonda % ZB	Alev alma sıcaklığı, ° C
Sarı	0	144
Yeşil	1	155
Kahverengi	1,5	190
Mavi	2	220
Siyah	3	235

Şekil 4.28’de görüldüğü gibi % 1,5’den sonraki çinko borat ilavelerinde bakır kablodaki izolasyon maddesinin açık kap alev alma sıcaklığı oldukça yükselmekte ve % 3’lük ilavede 235 ° C’ye kadar ulaşmaktadır.



Şekil 4.28 Çinko borat katkılı kablonun açık kap alev alma sıcaklığının % ZB ile değişimi.

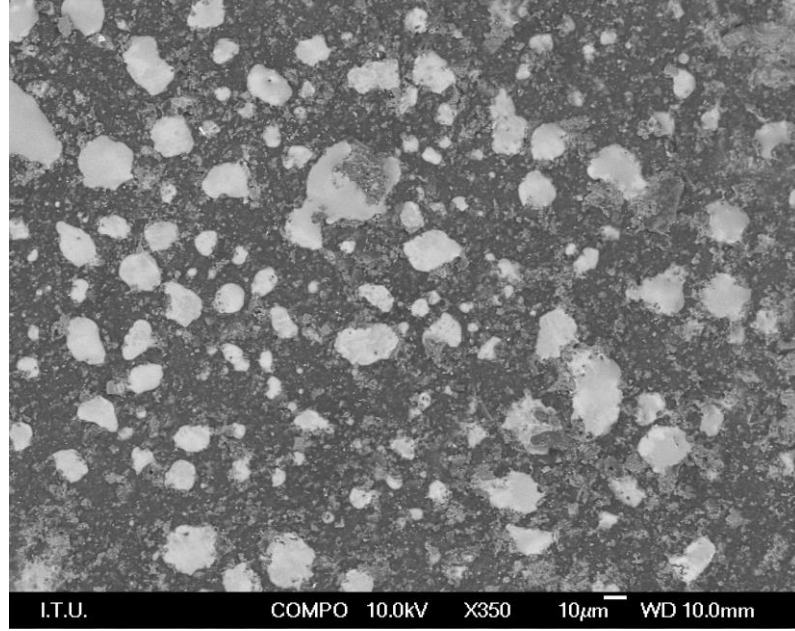
Şekil 4.29'daki fotoğraflar, deneylerde kullanılan kabloların orjinal ve yanmış hallerini göstermektedir.



Şekil 4.29. Çeşitli oranlarda ZB içeren bakır iletken kabloların, orjinal ve yanmadan sonraki fotoğrafları

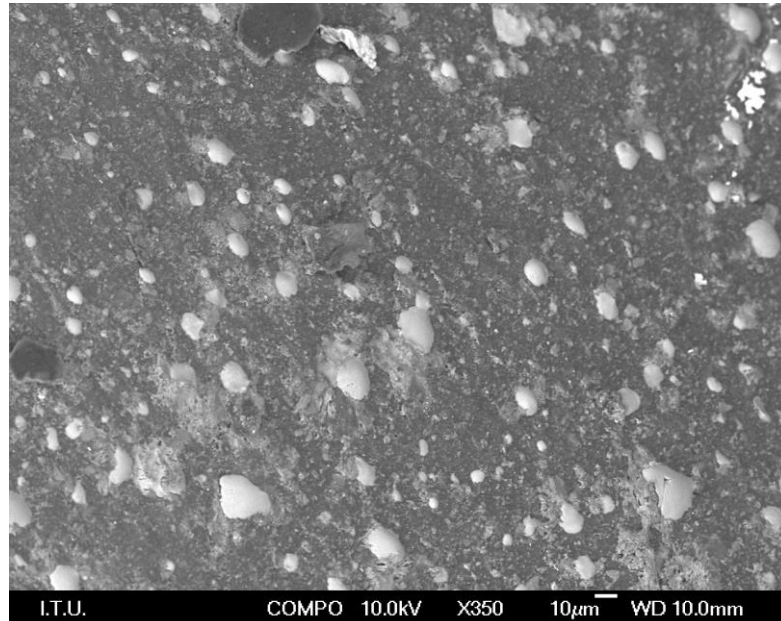
4.4.2. Kablolarda SEM incelemeleri

Alev alma noktaları tespit edilen kablolar üzerinde yapılan SEM çalışmaları, Şekil 4.30'dan 4.34'e kadar imaj halinde verilmektedir. ZB içermeyen kablonun yanmasından sonra izolasyonda kömürleşme olmakta ve Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi bakır iletken tel açığa çıkmaktadır.

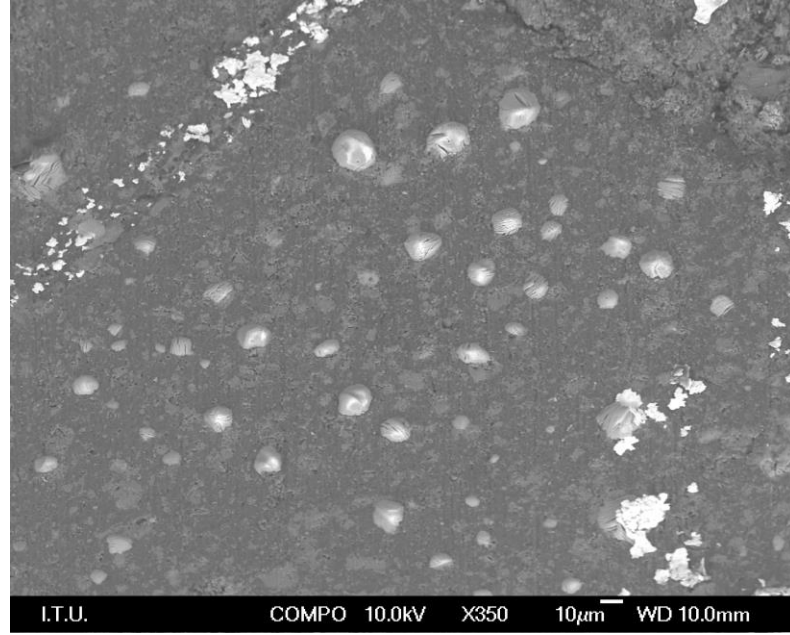


Şekil 4.30. Çinko borat içermeye yanmış sarı numunenin SEM görüntüsü.

% 1 ve % 1,5 ZB içeren kabloların yandıktan sonraki SEM görüntüleri ise (Şekil 4.31 ve 4.32) yandıktan sonra açıkta kalan çıplak bakır miktarının, ZB katkısı arttıkça azaldığını göstermektedir.

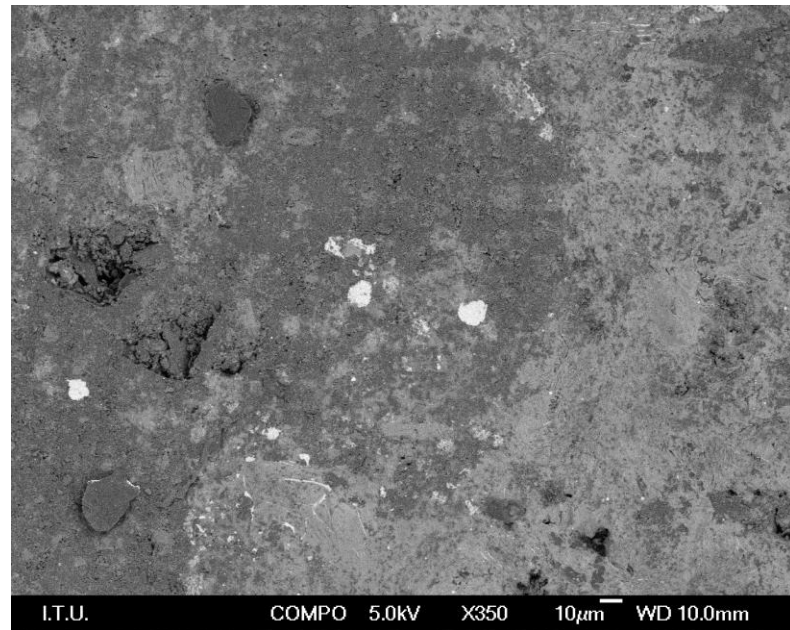


Şekil 4.31. % 1 çinko borat içeren yeşil numunenin yandıktan sonraki SEM görüntüsü.

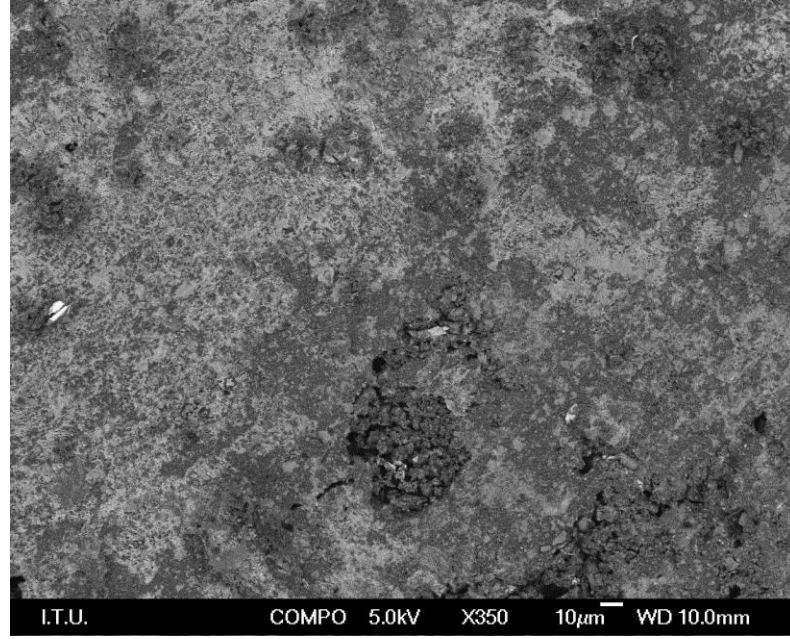


Şekil 4.32. % 1,5 çinko borat içeren kahverengi numunenin yandıktan sonraki SEM görüntüsü.

Kablo izolasyon malzemesinde ZB katkısı % 2'ye çıkarıldığında ise yanmadan sonra açıkta kalan bakır metal miktarı iyice azalmakta (Şekil 4.33) ve çinko borat katkısı % 3'e çıkarıldığında ise açıkta hiç bakır metali kalmamaktadır (Şekil 4.34).



Şekil 4.33. % 2 çinko borat içeren mavi numunenin yandıktan sonraki SEM görüntüsü.



Şekil 4.34 % 3 çinko borat içeren siyah numunenin yandıktan sonraki SEM görüntüsü.

Bu SEM görüntüleri, bakır kabloların PVC izolasyonuna % 2'den fazla yapılacak çinko borat ilavesi ile açık kap alev alma sıcaklıklarının, 220 ° - 235 ° C civarına kadar yükseltilebileceğini ve de bu oranın üzerinde çinko borat katkısının bakır tel üzerinde viskoz ve sıyrılmayan bir yanma ürünü oluşturduğunu göstermektedir.

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1. Çinko borat oluşumunda kuluçka safhasının irdelenmesi

Tez çalışması çerçevesinde yapılan deneylerde çinko boratın yerli kaynaklardan sentezlenmesinde kuluçkalama ve oluşturma olarak iki kademeli sentezleme seçilmiştir. Çinko borat oluşturma birinci aşaması olan kuluçkalama, esas itibarıyla çinko oksit ve borik asit içeren çözeltide ilk çinko borat nüveciklerinin teşekkül ettirilmesiyle ilgilidir. Bu aşama yapılan deneylerle değişik sıcaklık ve süreler için etüd edilmiştir. 25° C, 35° C, 45° C ve 60° C sıcaklıklarında yapılan kuluçkalandırma işlemlerinde 30, 60, 90 ve 120 dakikalık süreler sınanmıştır. Kuluçkalamadan sonra zamana karşı alınan numunelerin içerdikleri % Zn miktarları ölçülmüş, ancak bu kimyasal ölçüm değerleri sıcaklığın ve sürenin kuluçkalandırma üzerindeki etkisini tam olarak açıklamaya yetmemiştir. Her bir kuluçka sıcaklığı sonunda çekilen XRD difraksiyon imajları ise, sürenin olmasa bile, sıcaklığın kuluçkalandırma üzerindeki etkisini ve kuluçkalanmanın hangi mekanizmalar üzerinden oluştuğunu göstermiştir. 25° C ve 35° C’de elde edilen kuluçka sonrası ürünün X-ışınları görüntüleri (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) hakim fazların çinko oksit ve B(OH)₃ olduğunu göstermektedir. Bu sıcaklıklarda sadece bor ve borik asit yapısından çıkarak, çinko borat oluşturmak için gerekli bor hidroksi kompleksi haline gelmektedir. Nitekim bir patent çalışması [5] çinko borat nüve oluşumunun, borik asidin suda B(OH)₃’e dönüşmesinden sonra,



meydana geldiğini belirtmektedir. 45° C’deki kuluçkalamada oluşan numunenin SEM imajı incelendiğinde ise, yapıda (Şekil 4.3) serbest çinko oksit yanında ilk çinko borat nüvesi olan Zn₃B₁₀O₁₈.14H₂O bileşiğinin oluşmaya başladığı görülmektedir. 60° C’deki kuluçkalamadan sonraki yapı ise tamamıyla çinko borat nüvesi olan Zn₃B₁₀O₁₈.14H₂O’dur (Şekil 4.4).

Çinko oksitten, çinko boratın teşekkülü aslında bir hidroliz olayıdır. Suda çözünmüş zayıf bazik karakterli borik aside, kuvvetli bazik çinko oksit ilave edildiğinde oluşum meydana gelmekte ve $B(OH)_3$ ve $Zn_3B_{10}O_{18} \cdot 14H_2O$ oluşumu süresince pH sürekli olarak asidik tarafa doğru azalmaktadır. Nitekim Tablo 4.1’den de görüldüğü gibi pH 5,1 ila 4,5 arasında $B(OH)_3$ oluşumu gerçekleşmekte, pH 4,5’den 3,4’e kadar ise $Zn_3B_{10}O_{18} \cdot 14H_2O$ formülüyle gösterilen ilk çinko borat nüvesi oluşmaktadır. Nitekim ilgili patentte de [5] ilk çinko borat nüvelerinin pH 4,5 ila 3,9 arasında oluştuğu kaydedilmektedir.

5.2. Çinko borat oluşumunun irdelenmesi

Bu grup deneylerin ilk aşamasında, çeşitli sıcaklıklarda kuluçkalandırılmış numuneler, 90° C sıcaklığında 360 dakikaya varan sürelerde çinko borata dönüştürülmüştür. Deneyler yapılırken zamana göre çekilen numunelerde % Zn analizleri yapılmış, zamanın ve başlangıç kuluçka sıcaklığının çinko borat oluşum verimine etkileri gözlenmiştir. 3,5 mol kristal suyu içeren çinko boratta teorik olarak % 30,05 çinko bulunmaktadır. Kimyasal analizlerden elde edilen % Zn değerleri, bu teorik değere oranlanarak çinko borat dönüşüm oranları takip edilmiştir. Örneğin 25° C’de elde edilen kuluçka numunesinin 90° C’de çinko borata dönüştürülmesi deneylerinde 6 saat sonunda bile % 100 tam olarak çinko borat dönüşümüne ulaşamamıştır. En yüksek % dönüşüm, % 97 civarındadır. 35° C sıcaklık için üretilen kuluçka numunesinin boratlanması ise 360 dakika sonunda % 99’un üzerinde bir dönüşüm sağlanabilmektedir (Şekil 4.7). Bu iki sıcaklıkta elde edilen kuluçkaların tam olarak çinko borata dönüşmemesinin nedeni, bu sıcaklıktaki kuluçkalamanın çinko borat nüvesi oluşturamaması ve bu nüvenin yapılan boratlaştırma süreci sırasında oluşarak dönüşümü tam sağlayamamasından kaynaklanmaktadır. Nitekim çinko borat nüvelerinin oluşmaya başladığı 45 ° C sıcaklıktaki kuluçkanın boratlanması, 90 ° C sıcaklık için 360 dakikada tamamlanmaktadır (Şekil 4.8). Nüvenin oluştuğu 60 ° C sıcaklıktaki kuluçka numunesinde ise, çinko borata dönüşüm için sadece 120 dakika yeterli olmaktadır (Şekil 4.9).

Yukarıda da değinildiği gibi, kuluçka yapmanın hedefi, çinko borat nüvelerinin oluşturulmasıdır. Nüveler tamamen oluşturulduktan sonra 90 ° C’deki liç deneylerinde 2 saat süre içinde çinko borat oluşumu tamamıyla gerçekleşmektedir.

Nitekim konuyla ilgili yapılan bir çalışmada [20], borik asitle çinko oksidin 90 ° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda doğrudan doğruya çinko borata dönüştürülmesi için 8 saate varan reaksiyon sürelerine ihtiyaç olduğu belirtilmektedir. Yapılan deneylerde elde edilen şartlar optimize edildiğinde, 60 ° C'de 2 saat kuluçka ve 90 ° C'de 2 saat boratlaştırma olmak üzere toplam 4 saatte çinko borata ulaşılabilir. Optimal toplam sürenin 4 saat olması bu literatür bilgisiyle de uyumaktadır [20]. Boratlaşma sıcaklığının 90 ° C seçilmesinin nedeni ise, bir çok literatürde belirtildiği gibi [5, 6, 20] suyun kaynama noktasına yakın sıcaklık şartıdır. Boratlaşma reaksiyonunun 90° C ve üzerinde 2 saate tamamlanabileceğine en güzel örnek bu grup deneyler içinde yer alan aşılama deneyleridir. Gerek 35 ° C'de gerekse 60 ° C'de kuluçkalandırılmış numuneye, önceden üretilmiş çinko borat tanecikleri aşılandığında, boratlaşma yine 90 ° C ve 2 saate tamamlanmaktadır (Şekil 4.18, 4.19). Bu bulgu, aşılama ile çinko borat üretimini inceleyen diğer bir çalışma ile [20] uyum içerisindedir. Bu çalışmada 85 ° C – 95 ° C sıcaklıklarda aşılama yapılarak 1,5 – 2 saat içerisinde çinko boratın oluşturulabildiği belirtilmektedir.

Gerek kuluçkalama, gerekse boratlama aşamasında elde edilen değişik sıcaklıktaki zaman – verim değişimlerinin şekli, çinko oksit ve borik asit çözeltisinden hareketle, çinko borat oluşumunun, kinetik açıdan kimyasal kontrollü bir mekanizmaya sahip olduğunu göstermektedir. Bu konuda yapılan bir çalışmada [21] bu yolla çinko borat oluşturmadaki reaksiyonların aktivasyon enerjisinin 610 kJ/mol olduğu ölçülmüştür. Bu değer de çinko borat oluşum kinetiğinin kimyasal kontrollü olduğunu doğrulamaktadır. Kimyasal kontrollü reaksiyonlarda, sıcaklığın ve basıncın olumlu etkisi olduğu bilinmektedir. Nitekim yapılan bir grup deneyde sıcaklığın ve basıncın çinko borat üzerindeki etkileri etüd edilmiştir. 105° C'de, 1,5 bar'da doğrudan borik asit ve çinko oksit ilavesi ile yapılan boratlaştırma deneyinde 6 saat sonunda tam bir dönüşüm sağlanmaktadır (Şekil 4.14). Otoklavlama sıcaklığının 120 ° C'ye, basıncın da 2 bar'a çıkarılması durumunda ise 4 saatte çinko borat tam olarak oluşmaktadır (Şekil 4.15). Otoklavlama şartlarının biraz daha arttırılması ile bu sürenin daha da aşağıya ineceği açıktır. Bu da çinko borat oluşumunun kimyasal kontrollü olduğunu bir kez daha ispatlamaktadır.

Tam çinko borat dönüşümünün sağlandığı bütün deneylerde (Kuluçka + Oluşturma, Aşılama ve Otoklav) elde edilen bütün numunelerin XRD difraksiyon görüntüleri, 35-0433 ASTM kart nolu $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ çinko borat bileşiğinin oluştuğunu

göstermektedir. Deneylerde elde edilen bu XRD paternleri Şekil 2.1’de gösterilen ticari çinko boratın X-ışınları paterniyle uyum içerisindedir.

Yine çinko borat oluşumuyla tamamlanan deneylerin bazılarında alınan SEM 7500 büyütme SEM görüntülerinde deneysel çalışmalarda elde edilen çinko boratların tamamının aynı kristalin yapıya sahip olduğu tespit edilmektedir (Şekil 4.23, 4.24, 4.25, 4.26). Ancak, bu SEM görüntüleri incelendiğinde elde edilen çinko boratların ortalama tane boyutlarının, uygulanan sentezleme sürecine göre farklılıklar gösterdiği saptanmıştır. En ince tane boyutu dağılımı, 60 ° C’de kuluçkalandırma ve 90 ° C’de oluşturma ile üretilen çinko borata attır (Şekil 4.24). Bu numunenin tane boyutu aralığı 0.25 – 0.5 µm arasındadır. Bunu 0,6 ila 1,5 µm arasındaki tane boyutuyla aşıllı olarak üretilmiş çinko borat numunesi takip etmektedir (Şekil 4.25). Otoklavlamada ise boyut dağılımı daha homojen olup 1,5 µm civarındadır (Şekil 4.26). Bu SEM imajları ile Şekil 4.27’de gösterilen ticari çinko boratın görüntüsü ile uyum içindedir.

Ticari olarak çinko borat üreten tesislerin satış karakterlerinde, iyi kalite çinko boratın, 0,2 ila 8 µm tane boyutu arasında olması gerektiği ve mikron altı boyutundaki çinko boratın, çinko oksit ve borik asitten hidrotermal sentezle oluşturulabileceği belirtilmektedir [14, 18].

5.3. Bakır telli elektrik kablolarına çinko boratın katkısının irdelenmesi

Bu grup deneylerde optimal şartlarda üretilen (60° C’de 2 saat kuluçka, 90 ° C’de 2 saat oluşum) ortalama 0,5 µm boyutundaki çinko borat, bir kablo çekme fabrikasında bıçaklı mikserleme ve budunöz tekniği ile PVC yalıtkanlı elektrik kablosuna dönüştürülmüştür. Kablolar üzerinde yapılan açık kap alev alma sıcaklığı ölçümlerinde çinko boratın, kablonun alev alma sıcaklığını (Tablo 4.3) 144° C’lerden 235° C’ye kadar yükselttiği tespit edilmiştir. Özellikle çinko boratın PVC izolasyonu üzerindeki alev alma noktasını geciktirme etkisi % 2’den sonra oldukça kuvvetlenmektedir. Bu konuda yapılan bir çalışmada [14] plastik resinlere çinko borat ilavesinin tutuşma sıcaklığının 290° C’a kadar arttırdığı belirtilmektedir. Şekil 4.28’deki ölçümler ve bu literatürdeki bilgi, çinko boratın alev geciktirici etkisini ispatlamaktadır. Yine çinko boratın alev geciktirici ve alev almayı önleyici etkisini gösteren çalışmalarda [8, 14, 18] çinko borat katkılı organik resinlerde çinko boratın

yanma sırasında örtücü, viskoz ve camsı bir tabaka oluşturduğu belirtilmektedir. Nitekim deneysel çalışmalar kapsamında üretilen kabloların açık kap alev alma sıcaklıklarının ölçülmesinden sonra elde edilen numunelerin SEM görüntüleri de bunu ispatlamaktadır. Şekil 4.30'da gösterilen SEM görüntüsünde katkısız kablo yandıktan sonra iletken bakır metali hemen hemen tamamıyla açığa çıkmaktadır. Çinko borat katkısı arttıkça, yanmış yüzeyde açığa çıkan bakır metal miktarı azalmaktadır (Şekil 4.31, 4.32). % 2 ZB içeren yanmış numunede ise çıplak bakır miktarı seyrekir (Şekil 4.33). % 3 ZB katkısında ise PVC izolasyonu, hem 235° C gibi yüksek bir sıcaklıkta alev almakta, hem de oluşan yanma ürünü bakır teli tamamen kaplamaktadır. Bu bulgular literatürlerde verilen bilgilerle uyum içindedir.

6. GENEL SONUÇLAR

1. Türkiye şartlarında üretilen ticari çinko oksit ve borik asitten, çinko borat üretimi mümkündür.
2. Borik asit içeren çözeltiye, çinko oksit ilavesiyle ZB oluşturulması için, ya kuluçkalama + oluşum süreci, ya da doğrudan aşılı ilavesi ile ZB'nin sentezlenmesi gereklidir.
3. Kuluçkalamanın anlamı, çözeltide ilk çinko borat nüvelerinin oluşturulmasıdır. Bu işlem 60° C'da 2 saatte tamamlanmaktadır.
4. Optimal kuluçkalandıktan sonra 90 ° C'de 2 saatlik işlemlerle % 100 çinko borat dönüşümü sağlanabilmektedir.
5. Düşük sıcaklıklarda kuluçkalandırılmış çözelti numunelerin aşılama yapılarak 2 saatte çinko borata dönüştürülmesi mümkün olmaktadır.
6. Çinko boratın oluşumunda nüvelenme için pH'nın 4,5 civarına getirilmesi şarttır. Çinko borat oluşumu ise pH 3,2 iken tamamlanmaktadır.
7. Çinko borat oluşum kinetiği kimyasal kontrollüdür. Kinetik şartlardan olan sıcaklığın ve basıncın otoklav uygulamasıyla şiddetlendirilmesi yoluyla borik asit ve çinko oksitten doğrudan, kuluçkalama ve aşılama olmadan, çinko borat sentezi mümkün olmaktadır.
8. Deneylerde elde edilen tüm çinko borat numunelerinin $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ halinde olduğu, XRD difraksiyonu ile ispatlanmıştır.
9. Elde edilen çinko boratların XRD diyagramları ticari çinko borat ile örtüşmektedir.
10. Elde edilen çinko borat minerallerinin SEM görüntülerinde aynı kristal yapısı hakimdir. En ince tane boyutlu numune, optimal kuluçka ve oluşturma şartlarında elde edilen numunedir.

11. Üretilen çinko boratların SEM görüntüleri ticari çink boratın SEM görüntüleriyle aynı karakterdedir.
12. Bakır iletkenli elektrik kablolarının izolasyon maddelerine ZB'nin % 2 – 3 oranında katılmasıyla bu kabloların alev alma sıcaklıkları 235 ° C'a kadar yükselmektedir.
13. % 3 ZB katkılı PVC yalıtkan yandıktan sonra viskoz, camsı bir yanma tabakası oluşturmakta, bu da bakır teli tamamıyla kaplamaktadır.
14. Deneyler, çinko boratın PVC izolasyonun hem alev alma sıcaklığını arttırdığını, hem de yanmayı geciktirdiğini ispatlamıştır.

7. ÖNERİLER

1. Çinko borat oluşumu, kimyasal karakterli olduğundan, proses şartlarının etkinleştirilmesinin otoklavlama ile denenmesi, bu çalışmanın devamı olabilir.
2. Çinko boratın tane boyutu üzerine proses şartlarının etkilerinin ayrı bir çalışmada araştırılması yerinde olacaktır.
3. Çinko borat oluşumunda kinetik çalışmalar oldukça eksiktir. Bu yöndeki boşluğun deneysel çalışmalarla doldurulması bir gerekliliktir.
4. Çinko boratın plastik resinlere eklenmesiyle alev alma noktasının yükseldiği ve yanmanın geciktiği bir gerçektir. Bu bulgunun daha değişik ZB katkılarıyla ev bir takım diğer kimyasalların kullanımıyla geliştirilmesi şarttır.

KAYNAKLAR

- [1] Çinko Borat Üretimi Ön Fizibilite Etüdü, 2003. Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı.
- [2] **Schubert, D.M.**, 1994. Zinc Borate, *United States Patent*, No: 5472644 dated 05.12.1995.
- [3] **De Schryver, D.A., Fasbinder, D.**, 1999. Flame Retardant Compositions, *European Patent*, No: EP 1070745 A1 dated 23.07.1999.
- [4] **Cella, J. A., O'neil, E.A., Williams, D.A.**, 1986. Zinc Borate as a Smoke Suppressant, *UK Patent*, No: 2 193216 A dated 03.06.1987.
- [5] **Schubert, D.M.**, 1991. Process of Making Zinc Borate and Fire-Retarding Compositions Thereof, *United States Patent*, No: 5342553 dated 30.08.1994.
- [6] **Sawada, H., Igarashi, H., Tatebe, A., Sakao, K.**, 2001. Zinc Borate, and Production Method and Use Thereof, *United States Patent*, No: US2003/0030042 A1 dated 13.02.2003.
- [7] **Lyons, J.W.**, 1970. The Chemistry and Uses of Fire Retardants, Wiley-Interscience, New York.
- [8] **Henrist, C., Rulmont, A., Cloots, R., Gilbert, B., Bernard, A., Beyer, G.**, 2000. Toward the understanding of the thermal degradation of commercially available fire-resistant cable, *Material Letters*, **46**, 160-168.
- [9] **Mathewson, C.H.**, 1959. Zinc, The Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds, Reinhold Pub. Corp, New York.

- [10] **Morgan, S.W.**, 1985. Zinc and its Alloys and Compounds, Ellis Horwood, Chichester.
- [11] **Garrett, D.E.**, 1988. Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use, Academic Press, San Diego.
- [12] **Dong, J.X., Hu, Z.S.**, 1998. A study of the anti-wear and friction-reduction properties of lubricant additive, nanometer zinc borate, *Tribology International*, **31**, 219-223.
- [13] **Heinerth, E.**, 1968. Bor-Sauerstoff-Verbindungen, *Technologie der Borverbindungen*, pp. 165 – 175, Hirzel Aufl., Düsseldorf.
- [14] <http://www.boraxfr.com/>
- [15] <http://www.specialchem4polymers.com/tc/Zinc-Borate-Flame-Retardants/>
- [16] <http://www.chemicaland21.com/arokorhi/industrialchem/inorganic/ZINC%20BORATE.htm>
- [17] **Basfar, A.A.**, 2002. Flammability of radiation cross-linked low density polyethylene as an insulating material for wire and cable, *Radiation Physics and Chemistry*, **63**, 505 – 508.
- [18] **Munro, S.**, 2005. A review of flame retardants and smoke suppressants for rigid PVC building products, Great Lakes Polymer Additives Report, Michigan, USA.
- [19] **Yücel, O., Derin, B.**, 2004. Çinko Boratın Alev Geciktirici Malzeme olarak Yerli Kaynaklardan Üretimi ve Kullanımı, *Metal Dünyası*, **137**, 136 – 140.
- [20] **Gürhan, D., Çakal, G.Ö., Eroğlu, İ.**, 2005. Kesikli reaktörde çinko borat üretimini etkileyen parametrelerin incelenmesi, *I.Uluslararası Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı*, 223 – 230.

- [21] **Shete, A.V., Sawant, B.S., Pangarkar, V.G.,** 2004. Kinetics of fluid-solid reaction with an insoluble product: zinc borate by the reaction of boric acid and zinc oxide, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 526 – 532.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul’da doğmuştur. 1999 yılında St.Georg Avusturya Lisesi’nden mezun olmuştur. 2003 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini tamamlamış, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Yüksek lisans eğitimini 2005 yılında bitirme durumundadır