

Nanopartikül kolemanit mineralinin ısı özellikleri ve uygulamada sağlayacağı kazanımlar

Thermal properties of nanoparticle colemanite mineral and its advantages in application

Sezai KUTUK*^{1,a}, Tuba KUTUK SERT^{2,b}

¹ Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Turgut Kıran Denizcilik Fakültesi, Gemi Makineleri İşletme Mühendisliği Bölümü, 53900, Rize

²Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 53100, Rize

• Geliş tarihi / Received: 19.11.2019

• Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 15.11.2020

• Kabul tarihi / Accepted: 30.12.2020

Öz

Kolemanit minerali (C-3 mm) ve öğütölmüş kolemanit mineralleri (C-75 µm ile C-45 µm tozları) Eti Maden Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğünden tedarik edildi. C-3 mm başlangıç malzemesi yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütme işlemine tabi tutuldu. Akabinde bu malzeme mikronaltı boyutlu/nano boyutlu partiküller üretebilmek amacıyla ASTM standardındaki boyutu 25 µm olan bir elekten geçirildi (C-25 µm). C-3 mm mineralinin, C-75 µm tozunun, C-45 µm tozunun ve C-25 µm tozunun ısı özellikleri TermoGravimetri (TG)/Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazı ile belirlendi. DTA ölçümünde, ilk ayrışma sıcaklığı C-3 mm minerali için 406°C’de yüksek şiddete sahip endotermik bir pik ile gözükürken, C-25 µm tozu için 388°C’de endotermik bir pik ile ortaya çıktı. Diferansiyel TG ölçümünde, ilk ayrışma sıcaklığı C-3 mm minerali için 403°C’de yüksek şiddete sahip dar endotermik bir pik ile belirdi ve C-25 µm tozu için de 388°C’de endotermik bir pik ile ortaya çıktı. Önceki bir çalışmada, C-75 µm, C-45 µm ile C-25 µm tozları Portland çimentolu betona farklı oranlarda ilave edilmiştir. Çalışma sonunda betonun basınç dayanımında belirgin bir artış gözlemlendiği rapor edilmiştir. Bu bulguların nano boyutlu bor mineralleri ile alakalı mühendislik araştırmalarına ışık tutacağı düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Bilyalı öğütme, Bor, Isıl özellik, Kolemanit minerali, Nanopartikül, TG/DTA

Abstract

Colemanite mineral (C-3 mm) and milled colemanite minerals (C-75 µm and C-45 µm powders) were obtained from Eti Maden Bigadic Boron Operation Directorate. The C-3 mm initial material was milled in a high-energy ball mill. This material was then sifted using a sieve with a size of 25 µm according to the ASTM standard (C-25 µm) for the purpose of producing submicron-sized/nano-sized particles. Thermal properties of the C-3 mm mineral, C-75 µm powder, C-45 µm powder and C-25 µm powder were examined using ThermoGravimetry (TG)/Differential Thermal Analysis (DTA) device. In DTA measurement, first decomposition temperature appeared with a high intensity endothermic peak at 406°C for the C-3 mm mineral and existed with an endothermic peak at 388°C for the C-25 µm powder. In Differential TG measurement, the first decomposition temperature seemed with a high intensity-narrow endothermic peak at 403°C for the C-3 mm mineral and occurred with an endothermic peak at 388°C for the C-25 µm powder. In a previous study, the C-75 µm, C-45 µm and C-25 µm powders have been added to Portland cement concrete at varying ratios. Based on the results obtained, it was noted that the compressive strength of concrete increases significantly. Such findings are thought to shed light on engineering research related to nano-sized boron minerals.

Keywords: Ball milling, Boron, Thermal property, Colemanite mineral, Nanoparticle, TG/DTA

*^a Sezai KUTUK; sezai_kutuk@hotmail.com, sezai.kutuk@erdogan.edu.tr, Tel: (0464) 311 1071 (2647), orcid.org/ 0000-0002-0159-5953

^b orcid.org/ 0000-0003-1747-9946

1. Giriş

Bor elementi periyodik cetvelde IIIA grubunda yer almaktadır. Ancak genelde bir ametal elementi olarak kabul edilmesine rağmen, bazı metal özellikler de sergilemektedir. Bor doğada eser miktarda bulunur, fakat onun büyük bir çoğunluğu bor okso bileşiklerini (B-O bağları) ihtiva eden kolemanit, üleksit, tinkal ve benzeri gibi minerallerden elde edilmektedir. Türkiye rezerv açısından %73.2'lik bir pay ile dünya çapında zengin bor minerali yataklarına sahiptir (EtiMaden, 2013; Yunlu, 2016). Konuya ilişki olarak yalnızca Türkiye'de değil, dünyada da giderek Ar-Ge çalışmaları artmaktadır. Endüstrinin talep ettiği ürünler bakımından, araştırmacılar doğal boratlardan kolemanit minerali (dikalsiyum hegzaborat pentahidrat, $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü bu mineral, toz/sıvı deterjanlar, dezenfektan, kozmetik ürünleri, gübre, tarım ilacı, fotoğrafçılık kimyasalları, cam, tekstil tipi cam elyafı, sır ve emaye kaplamaları, naylon, metalürjik cürüfler, yağlayıcılar, nükleer santraller, miknatıs, süperiletken malzeme, aşırı yüksek sıcaklık seramiği, radyasyondan koruyucu malzeme, alev geciktirici malzeme, cam elyaf bazlı yalıtım malzemesi, ahşap koruma malzemesi, asfalt beton, borlu çimento, çimento betonu vb. gibi pek çok endüstriyel kullanım alanlarına sahiptir ve sahip olacaktır (Kutuk, 2017).

Son zamanlarda farklı ülkelerden bilim adamları, nano boyutlu malzemelerin mekanik, ısı, elektriksel ve manyetik özelliklerinin daha iyi sonuçlar sergilediğini ifade etmektedir (Han vd., 2017; Shariatmadar ve Pakdehi, 2017). Bir malzemeyi iri taneli boyuttan küçük taneli boyuta indirgemek için pek çok yöntem vardır. Elbette maliyet hesabı dikkate alındığında, en cazip yöntemlerden birisi de yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütme işlemidir (Alizadeh vd., 2015). Bu tip değirmende malzeme tekrar eden deformasyon-kırılma-soğuk kaynak mekanizması olan katıhal tepkime sürecine maruz bırakılmaktadır (Canakci vd., 2014).

Hem öğütülmüş hem de elenmiş kolemanit minerallerinin (C-75 μm , C-45 μm ve C-25 μm tozları) katkı malzemesi olarak beton yollara ilave edildiği bir çalışma (Kutuk-Sert, 2016) rapor edildi. Multidisipliner çalışmanın ilk aşamasında bu minerallerin partikül boyut dağılımı (PSD) ölçümleri, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri alındı. Sonuçta, en iyi ortalama partikül boyutuna sahip olan tozun C-25 μm olduğu ve onun değerinin (d_{50}) ise 8.111 μm olduğu belirlendi. Ayrıca, en küçük partikül

boyutuna sahip tozun C-25 μm olduğu ve onun değerinin (d_{min}) ise 316 nm (mikronaltı) olduğu tespit edildi. Çalışmanın son aşamasında, bu mineraller ağırlıkça %0 ila 5 oranlarda yol betonuna ilave edildi. Neticesinde, betonun basınç dayanımının %11 oranı ile önemli bir artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bu artışın nedeni, C-25 μm tozunun mikronaltı partiküllere sahip olduğu için agrega-çimento hamuru ara yüzeyi arasındaki boşlukları daha iyi doldurarak daha kuvvetli bir aderans sağlandığı düşüncesine dayandırıldı.

C-75 μm , C-45 μm , C-25 μm tozlarının elementel ve kristal yapı özellikleri ile alakalı bir araştırma (Kutuk, 2017) yayımlandı. Araştırmada, Eti Maden Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğünden temin edilen iri taneli kolemanit minerali (C-3 mm), önce yüksek enerjili bilyalı bir değirmende öğütme işlemine tabi tutuldu ve daha sonra titreşimli elek sarma cihazında elendi (C-25 μm tozu). Tozda herhangi bir kirlenmenin olmadığı ve içindeki oksitli bileşen miktarının hemen hemen değişmediği saptandı. Ek olarak, C-25 μm tozunun ortalama kristalit boyutu 63.6 nm değeri ile nano boyuta (nanokristal) başarılı bir biçimde indirildi.

Kolemanit mineralinin ısı özelliklerini bilmek, endüstri açısından önem arz eder. Çünkü malzemelere kolemanit katkısı yapılması ile onların ergime noktası, viskozitesi ve ısı genleşmesi azalır. Dolayısıyla onların ısı direnci, mekanik dayanımı ve kimyasal stabilitesi artar (Akpınar vd., 2017). Malzemelerin ısı direncinin yüksek olması, ısı şoklarına karşı malzemeyi kullanabilir hale getirmektedir. İşte bu yüzden, birçok endüstride özellikle %52'lik bir dilime sahip olan cam endüstrisinde bu tür malzemeler hummalı bir şekilde çalışılmaktadır (Yunlu, 2016).

Karayolu iklimsel değişikliklerden en çok etkilenen yapılardandır. Beton yollar açısından bakıldığında sıcak iklimlerde hidrasyon problemleri; ılıman ve yağmurlu iklimlerde ıslanma-kuruma döngüsüne bağlı olarak ortaya çıkan su hassasiyeti; soğuk iklimlerde ise donma-çözülme döngüsünün beraberinde getirdiği çatlama oluşumları en sık karşılaşılan problemlerdir. Bu bağlamda, farklı ısı şartlarına maruz bırakılmış betonların ısı ve mekanik özelliklerinin araştırıldığı bir çalışmada (Rios vd., 2018) yüksek sıcaklığın betonlar üzerinde önemli etkileri olduğu ortaya konulmuştur. Yine başka bir çalışmada (Barluenga vd., 2018) kendinden yerleşen betonlarda (SCC) sıcak-kuru iklim şartlarının ilk evre çimento hidrasyonunu hızlandırdığı ve poroziteyi artırdığı rapor edilmektedir.

Betonun sıcaklık etkisinin en fazla gözleendiği alan karayolu beton kaplama uygulamalarıdır. Diğer mühendislik yapılarında beton yüzeyi dış cephe kaplaması, sıva ve boya gibi uygulamalarla dış ortam etkenlerinden izole edilmektedir. Ancak yol yapısında durum tamamen farklıdır. Beton yüzeyi dış ortam etkilerine (sıcaklık değişimleri, yağış ve suya temas, don ve buzlanma etkileri ile tekerleğin yüzeye uyguladığı mekanik etkiler ve basınç değişimleri gibi) açıktır ve bu tür etkilerle doğrudan temas halindedir. Bundan dolayı beton yol uygulamaları önem teşkil eder. Beton yol plakları bunlar içerisinde en çok sıcaklık değişimlerinden etkilenmektedir. Beton yol gündüz ve gece sıcaklık değişimlerinde farklı davranışlar göstermektedir. Gündüz saatlerinde plağın üst yüzey sıcaklığı alt sıcaklığından daha yüksektir ve konkav davranış gösterir. Yani üst kısım genişlerken alt kısım büzülür. Gece saatlerinde ise plağın üst yüzey sıcaklığının alt yüzeyden daha düşük olması tam aksi bir durum ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Başka bir ifadeyle, üst kısmın büzülmesine karşılık alt kısım genişleyecek yani konveks şekil alacaktır. Bu durumun gündüz-gece döngüsü boyunca sürekli oluşması gerilmelerin artmasına ve dolayısıyla betonun deformasyonuna sebep olacaktır. Beton plağı köşelerinin de orta kısımla aynı zamanda ağır trafik yüklerine maruz kalması, beton plağın tamamını etkileyen yanal çatlaklar meydana gelmesine sebebiyet verecektir (Pancar ve Akpınar, 2016). Yapılmış olan bir araştırmada (Pancar, 2016) zeolit minerali değişik oranlarda beton yol numunelerine ikame edilerek plaka yüzey sıcaklığı belirlenmiştir. Zeolit ikamesiyle hem betonun basınç dayanımının %8 arttığı hem de yüzey sıcaklığının 50°C'den 38°C'ye düştüğü tespit edilmiştir.

Kolemanit minerali, nötron radyasyonundan koruyucu malzeme olması için betonda agrega olarak kullanımı ile ilgili bir makale yayımlandı (Lotti vd., 2019). Doğal borat halde ve B₂O₃ miktarı ağırlıkça %50.8 değerinde olan kolemanit minerali havanda öğütülerek homojen toz haline getirilmiştir. Agrega olarak kullanılan bileşiklerin içsel anizotropisinin ve hacimsel ısıl genişlemesinin, betonun yüksek sıcaklık davranışını kontrol etmede uygun olduğu ifade edilmiştir. Bu sebep ile kolemanit mineralinin ısıl elastik davranışı araştırılmış ve 25-325°C aralığındaki sıcaklığın fonksiyonu olarak çevre koşullarında hacimsel ısıl genişleme katsayısı (α) 4.5.10⁻⁵ K⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık kaynaklı yapısal dönüşümler en az 250°C ve üzerinde imalat endüstrisinde ekonomik istikrarını etkileyebileceği için, kolemanit mineralinin (kristal

yapıda) kullanımında ısıl özelliğinin dikkate alınması tavsiye edilmiştir.

Beton yüksek sıcaklığı maruz kaldığı zaman, kimyasal kompozisyonu ve fiziksel yapısı oldukça değişmektedir. Mikroyapısal değişikliklere sebep olan yüksek sıcaklık etkisinin sonucu olarak, beton dayanımını ve durabilitesini kaybeder. Beton dayanımındaki bozulma 200°C'nin altında oluşur, ancak 400°C'nin üzerinde çok daha önemlidir. Bu yüzden, yangına dayanıklı malzemeleri üretebilmek için yüksek sıcaklıklarda yüksek performans gösteren betona uygun agrega seçimine dikkat edilmelidir. Pomza agrega kaplanmış kolemanit minerali ile hazırlanan hafif betonlar üzerindeki yüksek sıcaklık (20-1000°C) etkisiyle alakalı bir araştırma rapor edildi (Salı Bideci, 2016). Kolemanit minerali katkılı numunelerin basınç dayanımında pozitif sonuçlar bulunmuş ve ayrıca maksimum basınç dayanımı 31.4 MPa değeri ile 200°C'deki %12.5 katkılı numunede gözlenmesine karşın, en düşük basınç dayanımı ise 11.2 MPa değeri ile 600°C'deki kontrol numunesinde elde edilmiştir.

Oranları %5 ve %10 olan mikron partikül boyutlu (C+53 μ m) ve nanopartikül boyutlu kolemanit mineralleri (C-25 μ m) katkısı yapılmış ılık karışım asfalt (WMA) kaplamaların düşük sıcaklık performansı, sünme rijitliği ölçümünden değerlendirilmiştir (Kutuk ve Kutuk-Sert, 2020). %5C+53 μ m, %10C+53 μ m, %5C-25 μ m ve %10C-25 μ m katkılı karışımların sünme rijitlik değerleri 108 MPa, 106 MPa, 239 MPa ve 225 MPa'dır ve tüm değerler 300 MPa sınırının altında kaldığı için uygulama koşulunu sağlamaktadır. Bununla birlikte 113 MPa (Ref_adv) ve 150 MPa (Ref_b) değerlerine sahip kontrol karışımlarına göre mikron partikül boyutlu karışımların rijitlik değerleri daha azdır. Yani, ısıl çatlaklara karşı asfalt direncinin mikron boyutlu partikül ilavesi ile arttığı ve dolayısıyla uygulamada mikron partikül boyutlu kolemanit mineralinin kullanımının daha uygun olacağı belirtilmiştir.

Literatürde ısıl özellik açısından kolemanit minerali hakkında yeteri kadar bilgi olmasına rağmen, nanopartikül boyutlu ve nanokristal boyutlu kolemanit minerali hakkında benzeri sonuçlara rastlanmadı. Bu çalışmanın amacı, nano boyuta öğütülen kolemanit mineralinin ısıl özellikler üzerindeki etkisini araştırmaktır. Dahası ve önemlisi, elde edilen ölçümlerin mühendislik açısından bir değerlendirmesini yapmak ve irdelemektir.

2. Materyal ve metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan doğal/ham kolemanit mineralleri, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğünden tedarik edilmiştir. Bu mineraller, detayı daha önceki bir çalışmada (Kutuk, 2017) verilen C-3 mm, C-75 µm, C-45 µm boyutunda minerallerdir.

2.2. Metot

Toz teknolojisi açısından yapılan öğütme ile eleme işlemleri, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Ulaştırma Anabilim Dalı NanoBor ve Yol Üstyapı Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

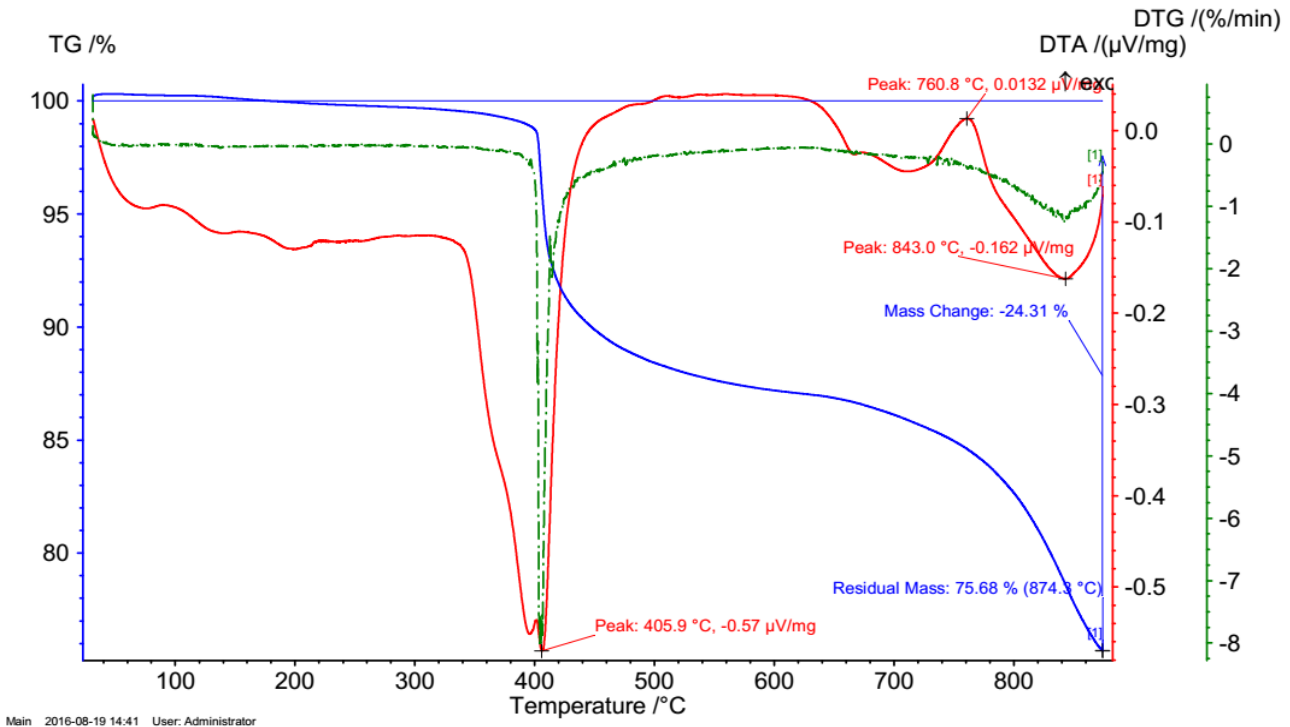
Nano boyutlu kolemanit üretebilmek amacıyla, iri taneli halde olan C-3 mm malzemesi düzlemsel yüksek enerjili bilyalı bir değirmende öğütme işlemine tabi tutuldu. Öğütme yöntemi ile ilgili ayrıntılı bilgi başka çalışmalarda (Kutuk, 2016; Kutuk ve Kutuk-Sert, 2017) mevcuttur.

Ultra ince taneli yani toz halde olan öğütülmüş malzeme, titreşimli sarsma cihazı kullanılarak 25 µm göz açıklıklı elekten elendi ve kolaylık açısından C-25 µm olarak etiketlendi. Eleme yöntemi ile alakalı detaylı bilgi başka bir araştırmada (Kutuk, 2017) mevcuttur.

Başlangıç malzemeleri ile öğütülmüş toza ait TermoGravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ölçümleri, simültane ısıl analiz cihazı (Netszch, model 'STA 449 F3 jüpiter') ile Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı Laboratuvarından sağlanmıştır. Bu laboratuvar TS EN ISO/IEC 17025 standardına ve AB 0403-T akreditasyon sertifikasına sahiptir. TG/DTA ölçümleri 25-1000°C sıcaklığında, 10°C/dk ısıtma hızı ve azot atmosferi şartlarında gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve tartışma

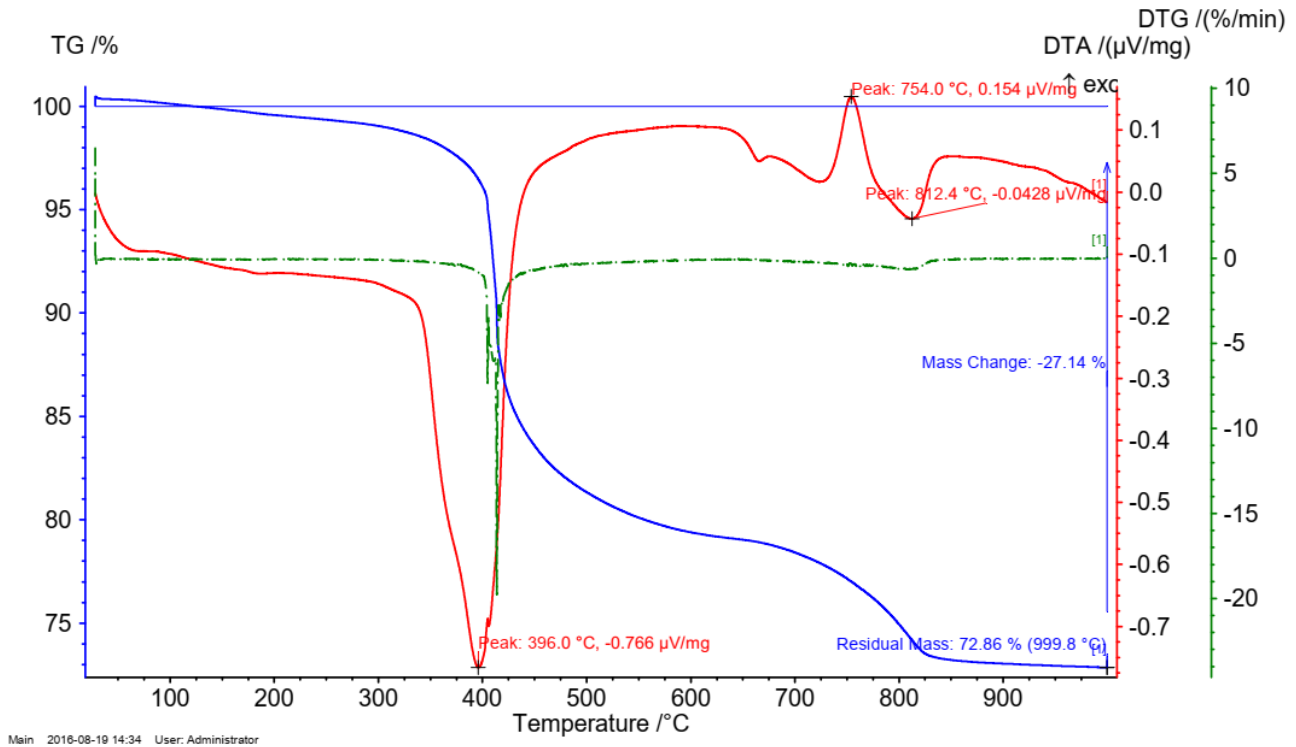
Başlangıç C-3 mm malzemesine ait TG/DTA eğrileri Şekil 1'de verilmektedir. C-3 mm malzemesinin TG (kütle değişimi) değeri 25-400°C'de %99'a, 400-500°C'de %89'a, 500-700°C'de %86'ya ve 700-900°C'de %75'e düştüğü görülmektedir. C-3 mm malzemesinin DTG (kütle değişimindeki fark) eğrisinde 403°C'de yüksek şiddete sahip dar bir pike rastlanmıştır. C-3 mm malzemesinin DTA eğrisinde 406°C'de yüksek bir tane endotermik pik ve 843°C küçük bir tane endotermik pik tespit edilmiştir. Burada 406°C'deki pik, kolemanitin karakteristik pik değeridir (Waclawska, 1997a). Bu verilere göre, 400°C civarında büyük bir ayrışmanın meydana geldiği anlaşılmıştır. Bunun nedeni, kristal yapıdan (saf kolemanit: $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) OH bağlarının kopmasıdır, yani H_2O kristalize suyun belli bir mol değerinin yapıdan uzaklaşmasıdır (Waclawska, 1997a, b).



Şekil 1. Başlangıç C-3 mm malzemeye ait TG/DTA eğrileri

Şekil 2, başlangıç C-75 μm tozun TG/DTA eğrilerini göstermektedir. TG, DTG ve DTA eğrileri analiz edildiğinde, C-75 μm tozun küçük bir farkla C-3 mm malzemesine ait eğriler ile aynı olduğu görülmektedir. Lotti vd. (2019) yapmış olduğu havanda öğütülmüş kolemanit mineralinin 25-500°C aralığındaki TG eğrileri, C-75 μm tozun TG eğrileri ile benzer davranış sergilemektedir. Birincisi, 50°C'nin üzerinde dehidrasyon sürecinin başlamasıdır. İkincisi, 275°C'de ağırlıkça yaklaşık %1 kaybın olmasıdır ve bunun nedeni x-ışını difraktometresi (XRD) ölçüm sonucuna göre H₂O-oksijen O_w yerinin artırılmış doluluğunun 1.0'den az olmasıdır, yani nem veya yüzeysel suya

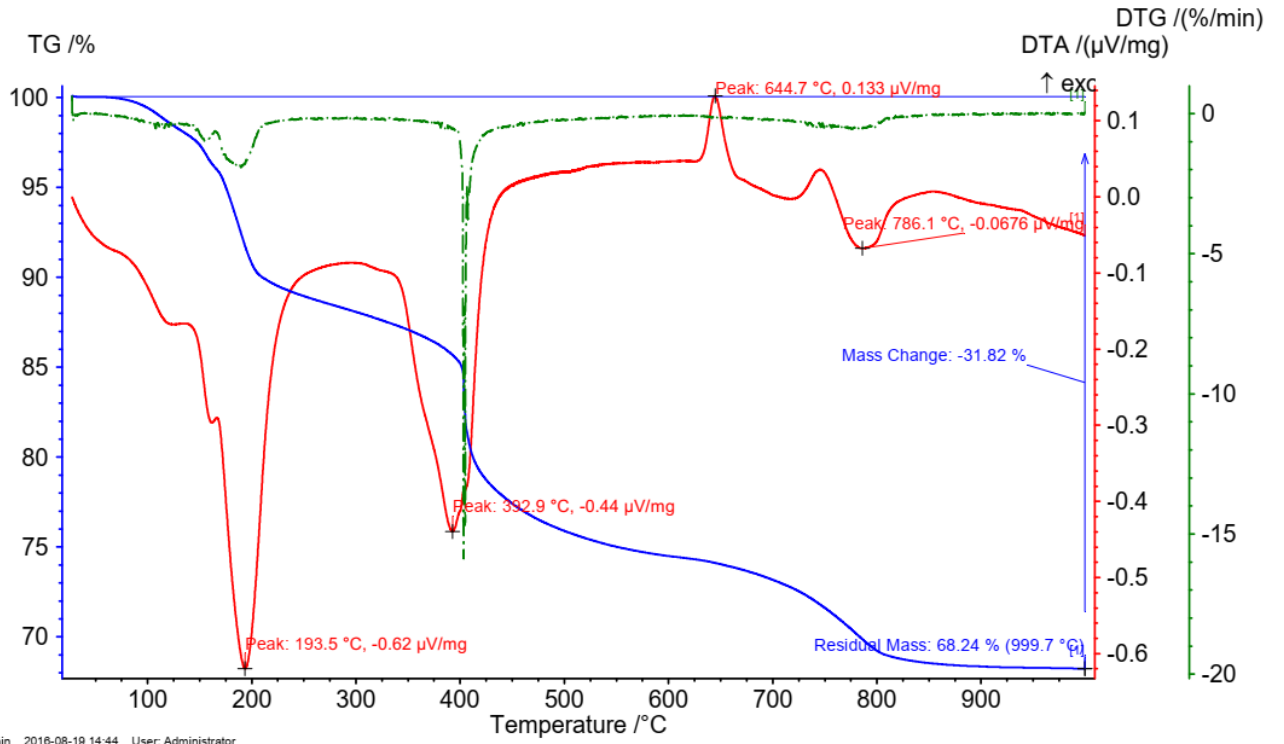
atfedilmektedir. Üçüncüsü, 325°C'de ağırlıkça yaklaşık %2 kaybın olmasıdır ve dehidrasyon olayı kolemanit mineralinin kristal örgü parametrelerini (*a* ve *c* azalırken, *b* arttı) ciddi derecede etkilemiştir. Bu durum oksitli bileşen analizinde verilen ağırlıkça %21.8 (5 mol) olan kristalize suyun (bu değer içeriği büyük olasılıkla 16.0 hidroksil gruplarından ve 5.8 H₂O moleküllerinden ibarettir) %2'lik miktarının kristal yapıdan ayrıştığı anlamına gelmektedir. Son olarak, 500°C'de ağırlıkça yaklaşık %23 kaybın olmasıdır ve bu durum kristalize suyun tamamının yapıdan ayrıştığını (anhidrit kolemanit) belirtmektedir.



Şekil 2. Başlangıç C-75 μm tozuna ait TG/DTA eğrileri

Başlangıç C-45 μm tozun TG/DTA eğrileri Şekil 3'de verilmektedir. TG, DTG ve DTA eğrileri incelendiğinde, C-45 μm tozun büyük bir farkla C-3 mm malzemeye ait eğrilerinden oldukça farklı olduğu saptandı. Bu durumun tozun üretim

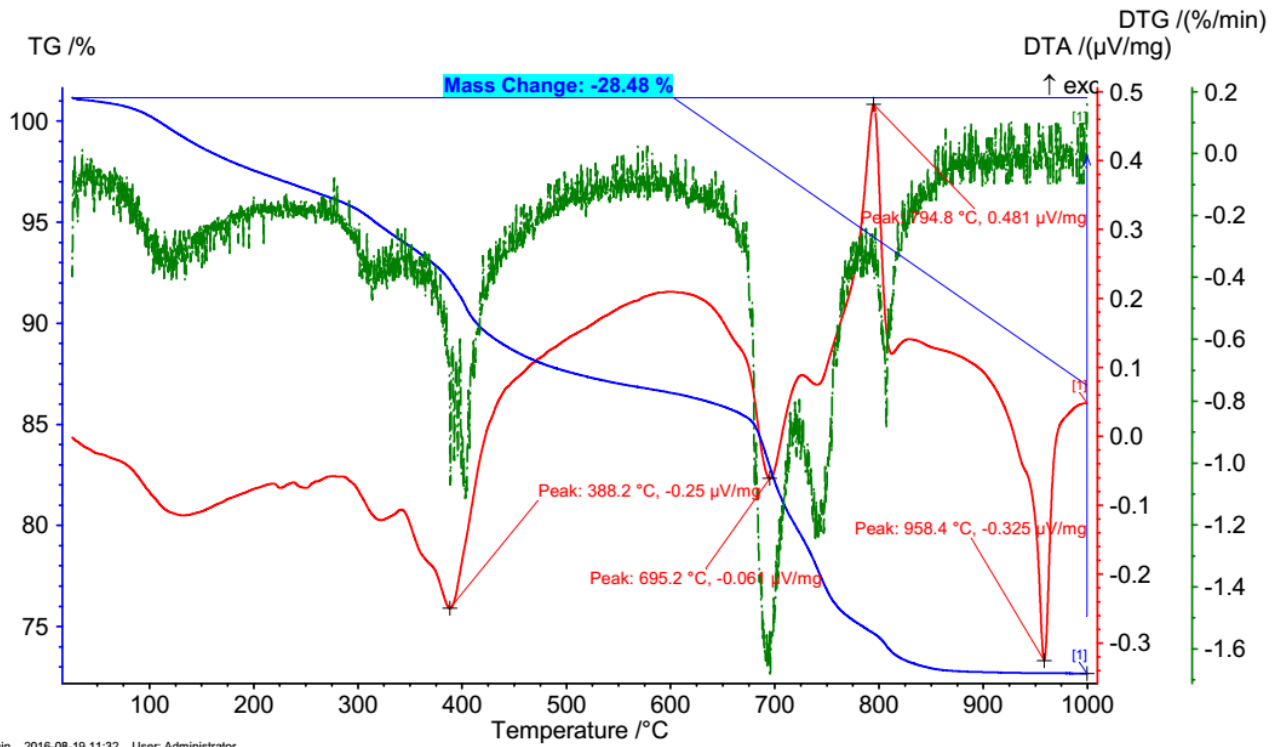
yöntemi ile alakalı olduğu ve ayrıca aşağıda açıklandığı gibi öğütülmüş C-25 μm tozunun durumu ile aynı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. Başlangıç C-45 μm tozuna ait TG/DTA eğrileri

Şekil 4, öğütülmüş C-25 μm tozuna ait TG/DTA eğrilerini göstermektedir. Öğütülmüş C-25 μm tozuna ait TG değeri, 25-400°C'de %92'ye, 400-500°C'de %88'e, 500-700°C'de %82'ye ve 700-900°C'de %73'e düştüğü görülmektedir. C-3 mm malzemesi ile karşılaştırıldığı zaman, C-25 μm

tozuna ait TG değerleri daha küçüktür. Bu durum ilk başlarda daha etkindir. Başka bir deyişle, C-25 μm tozuna ilişkin kütle kaybı orta sıcaklıklarda daha fazla iken yüksek sıcaklıklarda azalış sergilemektedir.



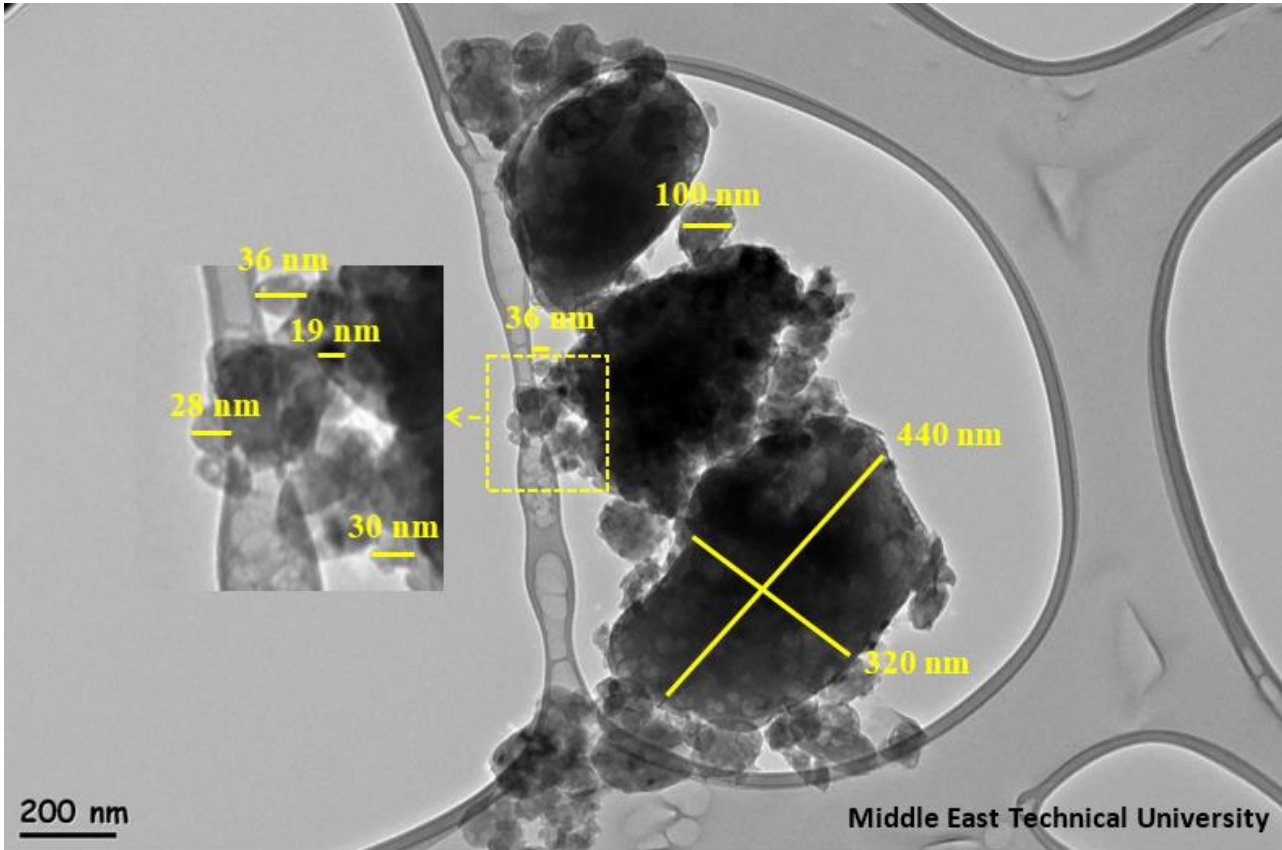
Şekil 4. Öğütülmüş C-25 μm tozuna ait TG/DTA eğrileri

C-25 μm tozuna ait DTG eğrisinde 388°C 'de, 690°C 'de, 740°C 'de ve 810°C 'de dört tane pik vardır. C-3 mm malzeme ile mukayese edildiğinde, C-25 μm tozuna ait DTG eğrisindeki pik sayısının artmış olduğu görülmektedir. Ayrıca, C-3 mm malzemeye ait 403°C 'deki pik öğütme işlemi neticesinde 15°C azalarak 388°C 'ye düşmüştür. Böyle bir düşüş, başka bir çalışmanın (Uysal vd., 2016) neticesi ile uyumludur.

C-25 μm tozuna ait DTA eğrisinde 388°C 'de ve 695°C 'de endotermik pikler ve ayrıca 795°C 'de ekzotermik bir pik gözlemlenmiştir. C-3 mm malzemesi ile kıyaslandığında, C-25 μm tozuna ait DTA eğrisinde pik sayısının artmış olduğu saptandı. Ek olarak, C-3 mm malzemeye ait 406°C 'deki pikin öğütme işlemi neticesinde 18°C azalarak 388°C 'ye düştüğü belirlendi. Bu bulgu literatürdeki (Ma vd., 2013) mevcut bulgu ile örtüşmektedir. Borlu bir bileşik (MgB_2) yüksek enerjili bilyalı bir değirmende sentezlendiğinde öğütme zamanının artmasına bağlı olarak DTA eğrisindeki ana pikin hem sıcaklık değerinin

azaldığı hem de pik şiddetinin düştüğü tespit edilmiştir.

PSD ve SEM analizlerine göre kolemanit mineralinin partikül boyutunda mikronaltı ölçeğe indirildiği (Kutuk-Sert, 2016) ve üstelik XRD analizine göre onun kristalit boyutunda nano ölçeğe indirildiği (Kutuk, 2017) daha önce yayınlanmıştır. Sunumu yapılan bir çalışmada (Kutuk ve Kutuk-Sert, 2019) ise, yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop (HR-TEM) görüntüsüne göre kolemanit mineralinin partikül boyutunda nano ölçek Şekil 5'te gösterildiği gibi gözlemlenebilmiştir. Böylece C-25 μm tozu ile 36 nm, 30 nm, 28 nm, 19 nm gibi 100 nm'nin altındaki partiküller (nanopartikül) elde edilmiş oldu. Son olarak bu çalışmada, TG/DTA verilerine göre kolemanit mineraline ait kristalize suyun sadece ayrışma sıcaklığının düştüğü değil, aynı zamanda miktarının da azaldığı belirlenmiştir. Kolemanit mineralinin sıcaklık parametresiyle alakalı mühendislik uygulamalarında bu durumun dikkate değer olduğu düşünülmektedir.



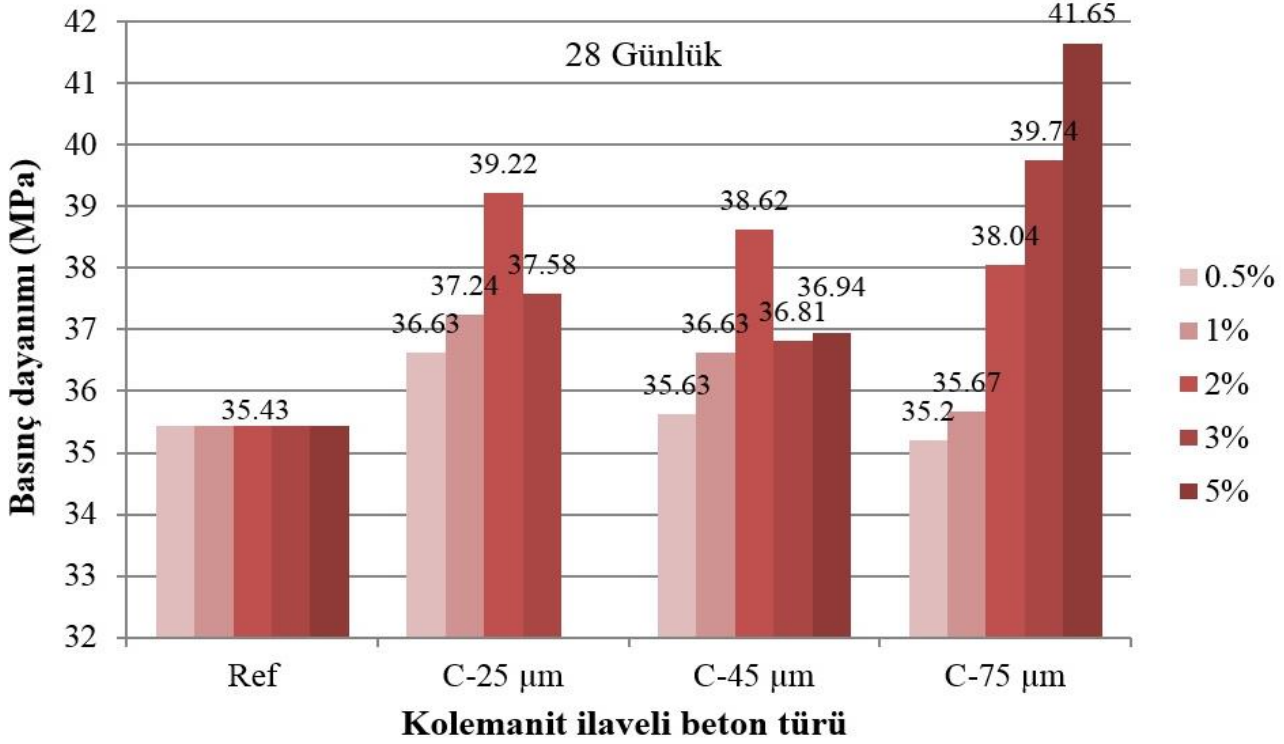
Şekil 5. Öğütülmüş C-25 μm tozuna ait HR-TEM görüntüsü

C-75 μm , C-45 μm ve C-25 μm tozları mineral katkı malzemesi olarak beton yol numunelerine ilave edilmiş ve böylece numuneler üretilerek basınç dayanımları değerlendirilmiştir. Detaylı bilgi başka bir çalışmada (Kutuk-Sert, 2016) rapor

edilmektedir. Şekil 6'da görüldüğü üzere, 28 günlük basınç dayanımları tüm kolemanit ilaveli numunelerde referans numuneye göre yüksektir. Bu sonuç uygulama açısından oldukça değerlidir. C-25 μm tozu ilaveli numunelerin basınç dayanımı

düşük yüzde oranları için daha büyük iken, yüksek yüzde oranları için ise daha küçüktür. Bunun sebebi önceki çalışmalarda C-25 μm tozunun mikronaltı partikül boyutuna (Kutuk-Sert, 2016), nanokristal yapısına (Kutuk, 2017) ve nanopartikül boyutuna (Kutuk ve Kutuk-Sert, 2019) atfedilmektedir. Bu çalışmada ise, TG/DTA eğrileri sonucunda tespit edilen C-25 μm tozunun

bünyesindeki kristalize su miktarının daha az olmasına ve ayrıca onun ayrışma sıcaklığının daha düşük olmasına yorumlanabilir. Başka bir ifadeyle, öğütme işlemi neticesinde farklı ısıl özelliklere sahip olabileceğinden dolayı beton numunelere ilave veya ikame edilmeden önce, mineral katkı malzemesinin ısıl özelliklerinin incelenmesi faydalı olacaktır.



Şekil 6. Kolemanit ilaveli yol betonu numunelerinin 28 günlük basınç dayanımları (Kutuk-Sert, 2016).

Bu çalışmadan elde edilen bulgular ışığında, kolemanit minerali ilaveli beton yollarda soğuk ve sıcak iklim şartları hesaba katıldığı zaman, uzun periyotta sıcaklık değişiminden kaynaklı çatlak, su kaybı ve basınç, eğilme, yarmada çekme dayanım kayıpları gibi sorunların azalacağı düşünülmektedir. Kolemanit mineralinin α değerinin betonunun α değerinden daha küçük olmasından dolayı, bu fikre varıldı. Beton yollarda nanofiber mineral katkıların ısıl özellikleri 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C ve 60°C sıcaklıklarında doğrusal α ile ilişkisi bir araştırmada değerlendirilmiştir (Liu vd., 2018). Nanofiber mineral katkıli beton için α değeri regresyon analizinden $8.7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ($R^2=0.97$) olarak hesaplanmıştır. Bu değer yaklaşık %13.9 normal fiber katkıli betondan ve %28.7 donatısız betondan daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Başka bir deyişle, nanofiber mineral katkıli beton ısı deformasyonuna karşı direnmek için daha güçlü kapasiteye sahiptir. Ek olarak 50 donma-çözülme çevriminden sonra, nanofiber minerali katkıli beton numunelerinin basınç ve eğilme dayanımlarındaki

kayıplar sırasıyla %3.2 ve %1.9 normal fiber katkıli betondan daha az olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, nano katkıli minerallerin betonda donma-çözülme direncinin daha iyi olduğunu ortaya koymuş ve ayrıca bu çalışmadaki nanopartiküllere sahip C-25 μm tozunun benzer etki göstereceğini işaret etmektedir.

Zeolit minerali çeşitli oranlarda beton yol numunelerine ikame edilmiş ve numunelerin plaka yüzey sıcaklığı ölçülerek bir çalışmada tartışılmıştır (Pancar, 2016). Zeolit minerali ikamesiyle sadece betonun basınç dayanımının %8 arttığı değil aynı zamanda yüzey sıcaklığının 12°C düştüğü tespit edilmiştir. Mineral katkı kullanılmasının betonun ısı iletkenlik katsayısını düşürdüğü ve bu yüzden de beton yüzeyinde ısıl çatlakların azaldığı anlaşılmıştır. Pancar (2016)'ın basınç dayanımında bulmuş olduğu olumlu sonuç, bu çalışmanın basınç dayanımındaki olumlu sonuç ile örtüşmektedir. Buradan yola çıkarak kolemanit minerali katkısının beton yol numunelerindeki yüzey sıcaklığını düşüreceği ve dolayısıyla Şekil

6'da verilen C-25 μm ilaveli beton numunedeki %11'lik artışın ve C-75 μm ilaveli beton numunedeki %18'lik artışın ısı problemleri daha da azaltacağı beklenmektedir. Üstelik daha sıcak bölgelerde daha yüksek beton yüzey sıcaklığının olacağından dolayı, kolemanit minerali katkısı kullanımının daha da önem arz edeceği tahmin edilmektedir.

Öğütülmüş kolemanit minerali farklı oranlarda hafif beton numunelerine ikame edilmiş ve numunelerin 20°C, 200°C, 400°C ve 600°C'deki 28 günlük basınç dayanımları bir araştırmada incelenmiştir (Sallı Bideci, 2016). Tüm sıcaklıklarda basınç dayanımının kolemanit katkısı ile yükseldiği bulunmuştur. Basınç dayanımının sıcaklığın 200°C'ye kadar artışı ile iyileştiği, ancak 600°C'ye kadar artışı ile kötüleştiği belirlenmiştir. Beton numunelerin 20-1000°C aralığındaki TG/DTA eğrilerine göre, kolemanit katkılı numunelerde kütle kaybının daha fazla olduğu saptanmıştır. Bu durum, kolemanit mineralinin ortamdaki su miktarını arttırmasına atfedilmiştir. Bu çalışmadaki öğütülmemiş C-3 mm malzemesinin ve öğütülmüş C-75 μm , C-45 μm , C-25 μm tozlarının TG/DTA eğrilerden ortama salınan su miktarının öğütme işlemi neticesinde değiştiğinin tespit edilmesi, beton numunelerin için seçilecek olan kolemanit mineraline dikkat edilmesi gerekliliğini açıkça göstermiştir. Örneğin, kütle kaybı C-3 mm malzemesi ve C-75 μm , C-45 μm , C-25 μm tozları için sırasıyla 200°C'de %0.2, %0.5, %10, %2.5 iken, 600°C'de ise %13, %21, %25, %13'tür.

Mikron ve nano boyutlu kolemanit mineralleri WMA karışımlara ilave edilmiş ve karışımların düşük sıcaklık performansı bir çalışmada irdelenmiştir (Kutuk ve Kutuk-Sert, 2020). Düşük sıcaklık performansında ısı çatlaklara karşı asfalt direncinin mikron partikül boyutlu kolemanit minerali katkılı karışımlarda daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun olası nedenlerin birisi de büyük partikül boyutuna sahip mineralin yüksek ayrışma sıcaklığına sahip olmasına dayandırılmıştır. Yapılan yorum bu çalışmada tespit edilen partikül boyutu-ayrışma sıcaklığı ilişkisi ile şu şekilde doğrulanmaktadır: Kolemanit mineralin daha küçük boyuta indirgenmesiyle, ayrışma sıcaklığı DTG eğrisine göre 15°C ve aynı zamanda DTA eğrisine göre ise 18°C düşmüştür.

4. Sonuçlar

Bor mineralleri arasında en çok rağbet görenlerden birisi olan kolemanit, yeryüzünde bol miktarda bulunmaktadır. Bu yüzden kolemanit minerali pek

çok endüstri tarafından tercih edilmektedir. Bu çalışma sayesinde toz teknolojisi açısından farklı partikül boyutuna sahip kolemanit minerallerinin TG/DTA eğrileri incelenmiş ve aşağıda verilen bulgular elde edilmiştir.

- ✓ C-3 mm malzeme ile C-75 μm tozuna ait TG/DTA eğrilerinin davranışı yaklaşık aynıdır, yani ısı özellikleri benzerdir.
- ✓ C-3 mm malzemeye ait TG/DTA eğrileri, C-45 μm ve C-25 μm tozlarına ait TG/DTA eğrilerine göre oldukça farklıdır. Bu sonuç, nano boyut için yapılan öğütme ve eleme işlemleri ile ısı özelliğinin değiştiğini göstermiştir.
- ✓ C-25 μm tozuna ait TG/DTA eğrileri ile diğerleri kıyaslandığında, eğrinin davranışı üzerine fark C-25 μm tozu için daha fazladır. Nedeni, üretim yöntemi esnasındaki mekaniksel işlemler neticesinde C-25 μm tozunun nanopartikül boyuta indirgenmesine dayandırılabilir.
- ✓ Öğütülmüş C-25 μm tozu ile ayrışma sıcaklığı düşmüştür ve kristalize su miktarı azalmıştır. Daha önce yayımlanan bir çalışmada tespit edilmiş olan düşük yüzde oranında yüksek basınç dayanımı elde edilmesinin bir sebebi, bu netice ile izah edilebilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 2014.109.03.01 numaralı proje ile maddi olarak desteklenmiştir. Başlangıç malzemelerini temin eden Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne teşekkürlerimizi sunarız. Makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakemlere teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Akpinar, S., Evcin, A. and Ozdemir, Y. (2017). Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body. *Ceramics International*, 43(11), 8364–8371. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.178>
- Alizadeh, M., Sharifianjazi, F., Haghshenasjazi, E., Aghakhani, M. and Rajabi, L. (2015). Production of nanosized boron oxide powder by high-energy ball milling. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45(1), 11–14. <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.797438>
- Barluenga, G., Giménez, M., Sepulcre, A. and Palomar, I. (2018). Effect of full scale pumping at early age and on hardened microstructure and properties of SCC with fly ash in hot-dry curing conditions. *Construction and Building Materials*,

- 191, 1128–1138. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.110>
- Canakci, A., Varol, T., Cuvalci, H., Erdemir, F., Ozkaya, S. and Yalcin, E. D. (2014). Synthesis of novel CuSn10-graphite nanocomposite powders by mechanical alloying. *Micro and Nano Letters*, 9(2), 109–112. <https://doi.org/10.1049/mnl.2013.0715>
- Eti Maden İşlemleri Genel Müdürlüğü (2013). *Faaliyet Raporu: Bor kullanım alanları*. Erişim adresi http://www.sp.gov.tr/upload/xSPRapor/files/DnB8S+Eti_Maden_13_FR.pdf
- Han, W., Ma, Z., Liu, S., Ge, C., Wang, L. and Zhang, X. (2017). Highly-dispersible boron nitride nanoparticles by spray drying and pyrolysis. *Ceramics International*, 43(13), 10192–10200. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.045>
- Kutuk-Sert, T. (2016). Stability analyses of submicron-boron mineral prepared by mechanical milling process in concrete roads. *Construction and Building Materials*, 121, 255–264. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.156>
- Kutuk, S. (2016). Influence of milling parameters on particle size of ulexite material. *Powder Technology*, 301, 421–428. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.020>
- Kutuk, S. (2017). Öğütülmüş nano boyutlu kolemanit mineralinin elementel ve kristal yapı özellikleri. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10(2), 303–313. <https://dergipark.org.tr/pub/erzifbed/issue/32383/334656>
- Kutuk, S. and Kutuk-Sert, T. (2017). Effect of PCA on nanosized ulexite material prepared by mechanical milling. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(11), 4801–4809. <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2643-7>
- Kutuk, S. and Kutuk-Sert, T. (2019). TEM analysis of submicron colemanite mineral prepared with mechanical milling process. *4th International Conference on Civil Environmental Geology and Mining Engineering* (pp.714–720). Trabzon.
- Kutuk, S. and Kutuk-Sert, T. (2020). An examination of nanoparticle colemanite mineral added warm mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 243, 118252. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118252>
- Liu, J., Chen, H., Guan, B., Liu, K., Wen, J. and Sun, Z. (2018). Influence of mineral nano-fibers on the physical properties of road cement concrete material. *Construction and Building Materials*, 190, 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.025>
- Lotti, P., Comboni, D., Gigli, L., Carlucci, L., Mossini, E., Macerata, E., Mariani, M. and Gatta, G. D. (2019). Thermal stability and high-temperature behavior of the natural borate colemanite: An aggregate in radiation-shielding concretes. *Construction and Building Materials*, 203, 679–686. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.123>
- Ma, Z., Liu, Y., Cai, Q., Jiang, H. and Yu, L. (2013). Excellent Jc in the low-temperature sintered MgB2 superconductors consisted of uncompleted MgB2 phase and residual Mg. *Materials Chemistry and Physics*, 141(1), 378–382. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.027>
- Pancar, E. B. (2016). Beton yol kaplamalarının yüzey sıcaklıklarının düşürülmesi için çözümler. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 4(4), 285-291. <https://dergipark.org.tr/pub/gujsc/issue/45198/565995>
- Pancar, E. B. and Akpınar, M. V. (2016). Temperature reduction of concrete pavement using glass bead materials. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 10(1), 39–46. <https://doi.org/10.1007/s40069-016-0130-2>
- Ríos, J. D., Cifuentes, H., Leiva, C., García, C. and Alba, M. D. (2018). Behavior of High-Strength Polypropylene Fiber-Reinforced Self-Compacting Concrete Exposed to High Temperatures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30(11), 04018271. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002491](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002491)
- Sallı Bideci, Ö. (2016). The effect of high temperature on lightweight concretes produced with colemanite coated pumice aggregates. *Construction and Building Materials*, 113, 631–640. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.113>
- Shariatmadar, F. S. and Pakdehi, S. G. (2017). Synthesis and characterization of aviation turbine kerosene nanofuel containing boron nanoparticles. *Applied Thermal Engineering*, 112, 1195–1204. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.09.015>
- Uysal, T., Mutlu, H. S. and Erdemoğlu, M. (2016). Effects of mechanical activation of colemanite (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O) on its thermal transformations. *International Journal of*

Mineral Processing, 151, 51–58.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.04.006>

Waclawska, I. (1997a). Thermal behaviour of mechanically amorphized colemanite: I. Thermal decomposition of ground colemanite. *Journal of Thermal Analysis*, 48(1), 145–154.
<https://doi.org/10.1007/BF01978974>

Waclawska, I. (1997b). Thermal behaviour of mechanically amorphized colemanite: II. Internal structure reconstitution processes of ground colemanite. *Journal of Thermal Analysis*, 48(1), 155–161.
<https://doi.org/10.1007/BF01978975>

Yunlu, K. (2016). *Bor Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları* (First ed.). Ankara: BOREN.