Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
2017 , 10(2) , 303-313
Araştırma Makalesi

Erzincan University
Journal of Science and Technology
2017 , 10(2) , 303-313
Research Article

Öğütülmüş Nano Boyutlu Kolemanit Mineralinin Elementel ve Kristal Yapı Özellikleri

Sezai KUTUK*

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Rize, Türkiye

(Geliş Tarihi/Received: 14/08/2017, Kabul Tarihi/Accepted: 11/12/2017)

ÖZ

Üç farklı boyutta olan (C-3 mm, C-75 μm ve C-45 μm) kolemanit mineralleri, Eti Maden Şirketinden tedarik edildi. Bu mineraller başlangıç malzemesi olarak kullanıldı. Nano boyutlu malzemelerin pek çok pozitif teknik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu yüzden bu çalışmada nano kristal boyutlu kolemanit elde edebilmek için, C-3 mm minerali yüksek enerjili bilyalı değirmende öğütüldü. Sonra öğütülmüş toz 25 μm'lik eleğe sahip elek sarsma cihazından geçirildi (C-25 μm). Başlangıç malzemelerinin ve öğütülmüş tozun elementel özellikleri oksitli bileşik deneyi ve enerji dağılımlı spektrometre (EDS) ile araştırıldı. Onların kristal yapı özellikleri X-ışını difraktometresi (XRD) vasıtasıyla incelendi. Elementel özellik sonuçları, malzemelerin saf kolemanit bileşiği olmadığını ve öğütme işlemi neticesinde bor oksit miktarının önemli ölçüde değişmediğini gösterdi. Kristal yapı özellik sonuçları, öğütme işlemi neticesinde kolemanit minerali kristal boyutunun 63.6 nm değeri ile nano ölçeğe indirgendiğini gösterdi. Bu çalışmanın sonuçları, bilim ve mühendislik çalışmaları açısından sadece kolemanit minerali için değil diğer bor mineralleri için de gelecek vadetmektedir.

Anahtar kelimeler: Kolemanit, Bilyalı öğütme, EDS, XRD, Nano boyut

Elemental and Crystal Structure Properties on Milled Nanosize Colemanite Mineral

ABSTRACT

Colemanite minerals in three different sizes (C-3 mm, C-75 μm and C-45 μm) were supplied from the Eti Mine Company. These minerals were used as initial materials. It is well known that nanosize materials have a lot of positive technical properties. Therefore, in this study, C-3 mm mineral was ground by a high-energy ball mill in order to obtain nanocrystallite sized colemanite. Afterwards, milled powder was passed through a sieve of 25 μm of a vibratory sieve shaker (C-25 μm). Elemental properties of initial materials and milled powder were investigated with an oxide compound test and an energy dispersive spectrometer (EDS). Their crystal structure properties were examined with an X-ray diffractometer (XRD). Results of elemental property indicate that the materials were not pure colemanite compound and the amount of boron oxide did not change significantly at the end of milling process. Results of crystal structure property show that crystallite size of the colemanite mineral at the end of milling process was reduced to nanoscale with a value of 63.6 nm. The findings obtained from this study will be useful for future science and engineering studies with not only colemanite mineral but also other boron minerals.

Keywords: Colemanite, Ball milling, EDS, XRD, Nanosize

ISSN: 1307-9085
e-ISSN: 2149-4584

*Correspondence to: sezai_kutuk@hotmail.com
DOI: 10.18185/erzifbed.334656

1. Giriş

Çeşitli metal veya ametal elementler ile yaptığı bileşiklerin gösterdiği daha iyi özelliklerden dolayı, bor endüstride çok değerli bir elementtir. Bu element, doğada tek başına bulunmaz. Bor elementi oksitli bileşik (B_2O_3) halinde kolemanit, üleksit, tinkal ve benzeri gibi minerallerin içerisinde bulunur. Dünya genelinde rezerv bakımından, Türkiye % 72.8'lik dilim ile çok ciddi bir öneme sahiptir (Eti Mine, 2013). Gün geçtikçe Türkiye'de bor ile ilgili mastır arama projesi kapsamında bor havzaları için rezerv geliştirme çalışmaları ile Ar-Ge çalışmaları artmaktadır. Bu bağlamda Türkiye'de en çok madenden çıkarılan mineral, kolemanittir (calcium-borate hydrate). Kolemanit minerali, kimi malzemelerde ham hâli ile kimi malzemelerde ise borlu bileşik hâli ile tasarruf edilmektedir. Dolayısıyla, bu mineral şimdilerde kullanılan ve gelecekte kullanımı düşünülen çok geniş alanlara sahiptir. Bunlar kısaca şu şekilde ifade edilebilir: deterjan, yapıştırıcı, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, gübre, yangın geçiktiriciler, deterjan, tekstil, dezenfektan, cam, cam elyafı, metalürjik cüruf yapıcı, emaye, tekstil, kozmetik, antiseptikler, naylon, nükleer uygulamalar (Eti Mine, 2013), hidrojen enerjisi ($NaBH_4$) (Sert et al., 2012), süperiletken malzeme (MgB_2) (Vignolo et al., 2014), radyasyon koruyucu malzeme (Demir and Un, 2013), ultra-yüksek sıcaklık seramik malzeme (ZrB_2) (Guo et al., 2011), asfalt beton (Kütük-Sert, 2017; Kütük-Sert and Kütük, 2013), çimento betonu (T. Kutuk-Sert, 2016), tuğla (Emrullahoglu Abi, 2014) ve benzeri. İşte bu yüzden, kolemanit minerali hem bilim hem de mühendislik camiasının dikkati üzerine çekmiştir.

Farklı ülkelerden pek çok araştırmacı son yıllarda, nano boyutlu malzemeler üzerinde yoğun olarak çalışmaktadır. Nedeni ise onların fiziksel, yapısal, elektriksel, manyetik ve benzeri gibi özelliklerinin mikron boyutlu malzemelere göre kıyaslandığında çok daha iyi olmasıdır (Canakci et al., 2014).

Bir malzemenin partikül boyutunu daha küçük ölçeğe indirgemek için, yani mikron ölçekten nano ölçeğe indirmek için kullanılan pek çok metot vardır. Bunlar arasında özellikle maliyet ve süre bakımından popüler olanlardan bir tanesi de bilyalı öğütme metodudur (Alizadeh et al., 2015). Bu metot, bir katıhal tepkime prosesidir. Daha açık bir ifadeyle, toz partiküllerinin sürekli tekrar eden deformasyon-kırılma-kaynak mekanizmalarından ibarettir.

Bilyalı öğütme metodunda nano boyutlu partikülleri elde edebilmek için, rağbet görenden bir tanesi de yüksek enerjili bilyalı değirmendir. Bu değirmende öğütme zamanı, kütlece bilya toz oranı (BPR), proses kontrol etkeni (PCA), bilya boyutu, malzeme başlangıç boyutu, öğütme kabının hacmi, rotasyon hızı, öğütme atmosferi, malzemenin tipi ve doluluk oranı gibi öğütme parametreleri

oldukça önem arz eder (Abdellahi et al., 2014; Zhang et al., 2008).

Uysal ve diğerleri (2016), B_2O_3 yüzdesi 49.38 olan ham kolemanit mineralini önce kısa süreli porselen bilyalı kuru öğütme işlemine tabi tuttular ve sonra onu -212 + 53 μm'lik ASTM (the American Society for Testing and Materials) standardına sahip eleklerden geçirdiler. Elenmiş toz 105 °C'de etüve konulduktan sonra, bir düzlemsel bilyalı değirmende öğütüldü. Öğütme parametrelerinden sadece öğütme zamanın değiştirildiği söz konusu çalışmada, öğütme zamanı 45 dk için partikül boyutunun kabaca 10 μm civarında olduğu bir taramalı elektron mikroskobunda (SEM) gözlendi.

Kutuk-Sert (2016), bu çalışmanın neticesinde elde edilen toz numuneyi bir uygulama alanı olarak inşaat mühendisliği ulaştırma bölümü ile alakalı yol betonuna katkı malzemesi olarak ilave etti. Henüz yeni yayınlanan çalışmanın ilk aşamasında, kolemanit minerallerinin analizleri yapıldı. Bu mineraller içerisinde en iyi ortalama partikül boyutu değeri (d50) 8.111 μm ile C-25 μm tozuna ait olduğu bir lazer partikül boyut analizöründe ölçüldü. Benzer şekilde, bu mineraller içerisinde en küçük partikül boyutu değeri (dmin) ise 316 nm ile C-25 μm tozuna ait olduğu bulundu. Ayrıca, lazer partikül boyut analizörü sonuçları SEM mikrografları ile doğrulandı. İkinci aşamada, kolemanit minerallerinin yol kaplama betonuna katkılandırılması yapıldı. Sonuçta C-25 μm tozunun agregalar arasındaki boşlukları doldurduğu ve böylece iyi bir aderans sağladığı tespit edildi. Nihayetinde betonun basınç mukavemetinde iyileşme gözlendi.

Yukarıdaki çalışmaların haricinde, literatürde kolemanit mineraline ait mikronaltı/nano boyutlu başka çalışmalara rastlanmadı. Bu çalışmanın amacı, kolemanit mineralinin aydınlatılmamış mikronaltı/nano boyutu için öğütülmüş ve elenmiş tozun elementel ve kristal yapı özelliklerini incelemektir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan ticari kolemanit (C) mineralleri, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü maden ocağından temin edildi. Üç farklı partikül boyutunda olmak üzere 3 mm, 75 μm ve 45 μm göz açıklıklı ASTM standartlarındaki eleklerden geçirilmiş olan mineraller, başlangıç malzemesi olarak kullanıldı (Eti Mine, 2014a and b). Malzemeler basitlik açısından, sırasıyla C-3 mm (iri taneli), C-75 μm (ince taneli, yani toz) ve C-45 μm (ultra ince taneli, yani toz) olarak etiketlendi.

2.2. Öğütme ve eleme işlemleri

Çok daha küçük partikül boyutu elde etmek maksadıyla, C-3 mm malzemesi bilyalı öğütme metodu kullanılarak düzlemsel yüksek enerjili bilyalı değirmende (Retsch, model 'PM 100') öğütüldü. Değirmende türü zirkonyum

oksit olan 250 ml hacimli hazne kullanıldı. Öğütme parametreleri daha önceki yapılan başka çalışmaların sonucuna göre belirlendi (Kutuk, 2016; Kutuk and Kutuk-Sert, 2017). Bu çalışma için optimum öğütme parametreleri, öğütme zamanı 30 dk, bilya çapı 5 mm, BPR 10:1, rotasyon hızı 500 rpm, PCA miktarı ağılıkça % 6, PCA tipi metanol (Merck, % 99.99) olarak saptandı. Aşırı ısınmadan ve topaklanmadan kaçınmak için değirmen her 15 dk'da bir 5 dk duraklatıldı.

Öğütülmüş toz, bir elek sarsma cihazı (Retsch, model 'AS 200 basic') sayesinde 25 μm göz açıklıklı ASTM standardına sahip elekten (Retsch, model '60150000025', No. 500) geçirildi ve basitlik açısından C-25 μm diye etiketlendi.

2.3. Ölçümler

Başlangıç malzemelerinin ve öğütülmüş tozun bor oksit (B_2O_3) ölçümü, TS EN ISO/IEC 17025 standardına göre titrimetrik yöntem kullanılarak Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nde tayin edildi.

Öğütülmüş tozun mikrokimyasal element ölçümü, enerji ayrımlı X-ışını spektrometresi (EDS, Oxford Inst., model 'x-act') ile Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi (RTEÜ) Merkezi Lab.'da tespit edildi. Yüzdelik değerler, bölge haritalama taraması yapılarak bulundu.

Başlangıç malzemelerinin ve öğütülmüş tozun kristal yapı ölçümü, X-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku, model 'SmartLab') ile RTEÜ Merkezi Lab.'da tespit edildi. Ölçüm şartları voltaj 40 kV, akım 30 mA, tarama hızı 5 °/dk, tarama adımı 0.02 ° ve CuKα radyasyonu dalga boyu (λ) 1.541Å şeklindedir. Ölçümden sonra kantitatif analiz cihazın PDXL yazılımı aracılığıyla yapıldı. Ortalama kristal boyutu (dcs) Scherrer denklemi olan aşağıdaki formülden hesaplandı (Alam, 2006):

$$\beta\cos\theta=0.9\lambda/dcs \quad (1)$$

buradaki β yarı maksimum şiddetteki tam genişliği (FWHM) ve θ ise kırınım Bragg açısını temsil etmektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Elementel analiz

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünün ticari ürünleri C-3 mm, C-75 μm ve C-45 μm (Eti Mine, 2014a and b) malzemeleri ile bu çalışma kapsamında öğütülmüş C-25 μm tozuna ait oksitli bileşik ölçüm verileri Tablo 1'de listelendi.

Kompozisyonda çoğunluk bileşiklerin, saf kolemanite ait B_2O_3 ve CaO bileşikleri olduğu bulundu. Bununla birlikte, kompozisyonda SiO_2, SO_4 ve benzeri diğer oksitli bileşiklerin varlığı da tespit edildi. Diğer oksitli bileşikler C-3 mm'nin kirli olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuç, daha önce başka bir çalışmada verilen bir stereo optik mikroskop (SOM) görüntüsündeki (T. Kutuk-Sert, 2016) farklı renklerin sebebini, izah etmektedir.

Bu çalışma kapsamında alınan ölçümlerde B2O3 değeri (% ağ.) C-3 mm için 30.43, C-75 µm / C-45 µm için 38.65 ve C-25 µm için 25.01 olarak saptandı. C-3 mm ve C-75 µm/ C-45 µm için B2O3 değerinin biraz düşük çıkmasının nedenin madeni çıkarma lokasyonu, madeni çıkarma zamanı, madeni işleme ve rafta bekletme durumlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 1. Kolemanitin oksitli bileşik analizi

Bileşik	Kolemanit (% ağırlık)		
	C-3 mm	C-75 µm ve C-45 µm	C-25 µm
B_2O_3[a]	36 minimum	40.00 ± 0.50	
B_2O_3[b]	*30.43± 0.50*	*38.65 ± 1.00*	*25.01 ± 0.50*
CaO [a]	30 maksimum	27.00 ± 1.00	
SiO_2 [a]	5 maksimum	4.00-6.50	
SO_4 [a]	0.45 maksimum	0.60 maksimum	
As [a]	40 ppm maksimum	35 ppm maksimum	
MgO [a]		3.00 maksimum	
SrO [a]		1.50 maksimum	
Al_2O_3 [a]		0.40 maksimum	
Na_2O [a]		0.35 maksimum	
Fe_2O_3 [a]		0.08 maksimum	
Nem [a]		1.00 maksimum	

[a] Ticari ürün kapsamında alınan ölçüm

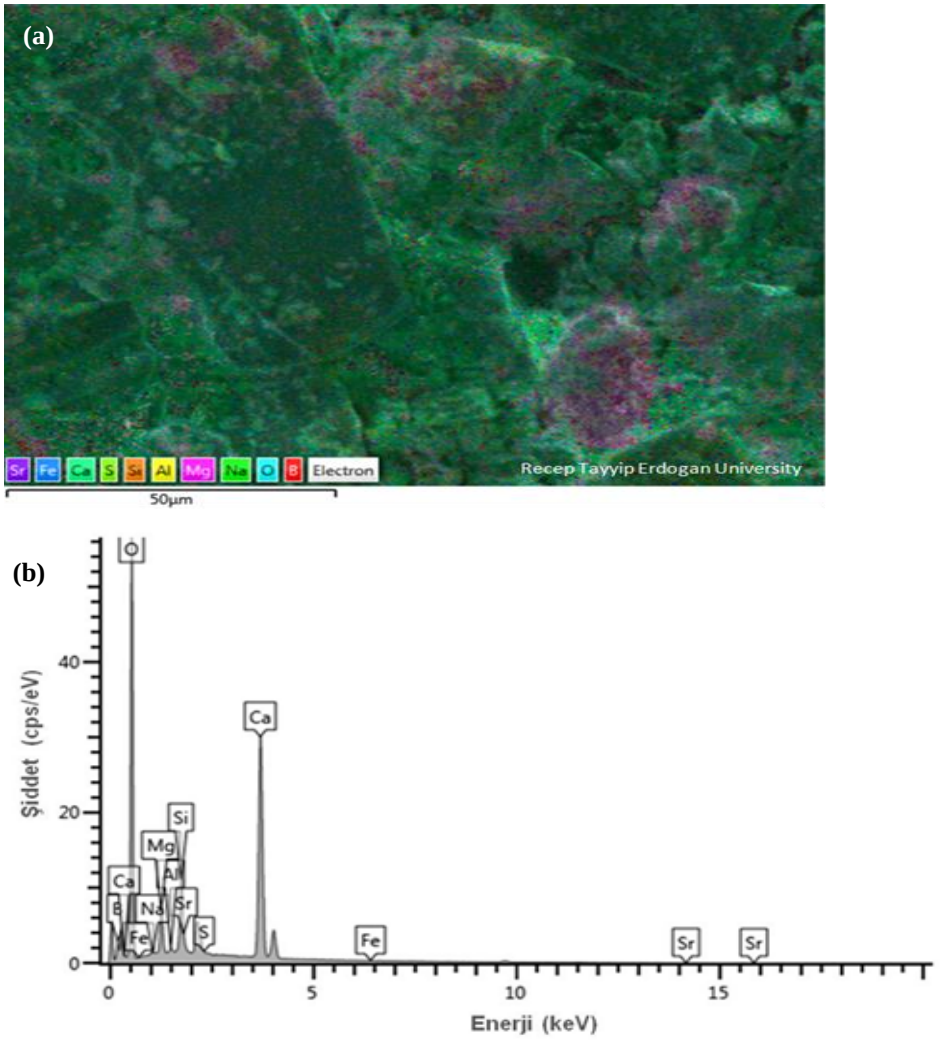
[b] Bu çalışma kapsamında alınan ölçüm

Ayrıca, C-25 µm'nin B2O3 değeri C-3 mm'nin B2O3 değerine göre yaklaşık % 5 daha azdır. Yani, kolemanit mineralinin öğütülmesi ile B2O3 değeri küçük miktarda azalmıştır. Bu azalma C-3 mm malzemesi homojen bir yapı dağılımında olmadığından dolayı, ölçüm için alınan kümeye atfedilebilir. Ancak, malzemenin öğütülmesi ile bu problem ortadan kalmaktadır. Çünkü öğütme işlemi ile malzeme iyi bir şekilde karıştırıldığı için, yapı daha homojen hâle gelmektedir (T. Kutuk-Sert, 2016).

Şekil 1 (a), C-3 mm malzemesinin haritalama yapılan bölge mikrografisini göstermektedir. Farklı renklerin olduğu ve bunlarının yoğunluğunun yer yer az da olsa değiştiği

gözlendi. Şekil 1 (b), C-3 mm malzemesinin Şekil 1 (a)'daki mikrografisine ait haritalama spektrumunu vermektedir. En yüksek şiddete sahip üç pikin sırasıyla O, Ca ve Si elementlerine ait olduğu, bu piklerin yanı sıra Mg, Sr, B, Al, S, Na ve Fe elementlerine ait piklerin de mevcut olduğu tetkik edildi.

Kolemanitin kimyasal formülü dikkate alındığı zaman, buradaki ölçümden bulunan harici elementler C-3 mm malzemesinin saf olmadığını ortaya koymaktadır. Bu netice Tablo 1'de verilen oksitli bileşik analizi ile gayet güzel örtüşmektedir. Bu elementlerin sayısal değerleri Tablo 2'de listelendi. C-3 mm malzemesini oluşturan yapı içerisindeki O, Ca, B, Si, Mg, Sr, Al, S, Na ve Fe elementlerinin ağırlık yüzdeleri sırasıyla 66.7, 19.7, 7.9, 2.8, 2.0, 0.3, 0.2, 0.2,0.1 ve 0.1'dir. Bor ve oksijen haricinde bu yüzdelikler oksitli bileşik analizindekilere yakındır. Borun (AN: 5) ve oksijenin (AN:8) atom numarası 11'in altında olduğu için, dedekte edilmesi oldukça zordur, eğer dedekte edilse bile hata payı yüksektir (Kutuk et al., 2015; Mishra et al., 2004).



Şekil 1. C-3 mm malzemesi için EDS haritalama: (a) bölge mikrografisi (b) bölge spektrumu

Tablo 2. C-3 mm malzemesinin EDS haritalama element analizi

Element	C- 3 mm	
	Ağırlık (%)	Hata (σ)
O	66.7	0.7
Ca	19.7	0.2
B	7.9	0.9
Si	2.8	0.0
Mg	2.0	0.0
Sr	0.3	0.1
Al	0.2	0.0
S	0.2	0.0
Na	0.1	0.0
Fe	0.1	0.0
Toplam	100.0	

3.2. Kristal yapı analizi

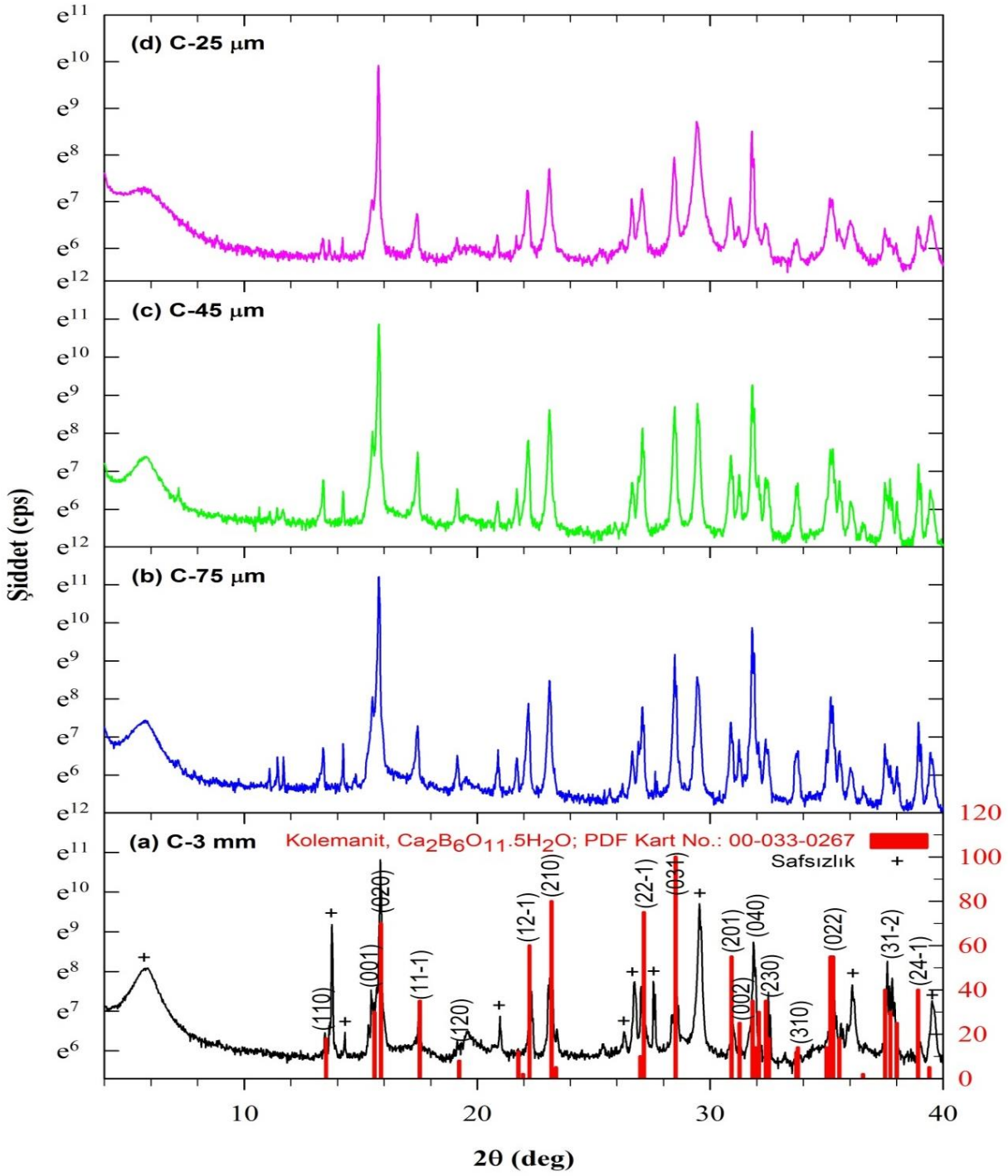
Şekil 2 (a) C-3 mm malzemesinin XRD kırınım desenini göstermektedir. Kolemanitin kristal yapıda olduğu ve en yüksek üç ana pikin sırasıyla 2θ=15.84° için I= 49752 (cps); 2θ=31.86° için I= 6231 (cps); 2θ=23.18° için I= 6185 (cps) olduğu bulundu. Bu durum ölçüm alınan cihazda yapılan araştırma-denkleştirme (S/M) analizi neticesinde PDF Kart No: 00-033-0267 olan $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ kolemanit verisi ile oldukça iyi uyuşmaktadır. Ayrıca, kolemanit pikinin yanı sıra 2θ=29.54° için I= 16466 (cps); 2θ=13.76° için I= 9728 (cps); 2θ=5.62° için I= 3259 (cps); 2θ=36.10° için I= 2125 (cps) piklerine rastlandı. Bu piklerin ne olduğu ile SOM görüntüsünden gözlenen farklı renklerin ne olduğu sorusunu cevabının aynı olduğu düşünülmektedir. Elementel analiz bölümünde detaylı izahı yapıldığı üzere, bu iki çıkarım kullanılan kolemanitin ham olmasına atfedilebilir.

C-75 μm ve C-45 μm malzemelerinin XRD kırınım desenleri sırasıyla Şekil 2 (b) ve (c)'de verilmektedir. Her iki tozun piklerinin birbirlerine göre aynı ve C-3 mm malzemesine göre ise çoğunlukla benzer olduğu belirlendi.

Şekil 2 (d), öğütülmüş C-25 μm tozunun (C-3 mm malzemesinden bu çalışma için elde edilen) XRD kırınım desenini sunmaktadır. C-3 mm malzemesine göre bazı piklerin kaybolduğu, fakat kolemanit ana kristal yapısının korunduğu, pik şiddetinin azaldığı ve genişliğinin arttığı saptandı. Açıkçası bunun nedeni için şu söylenebilir: mekanik öğütme işlemiyle partiküller deforme olmakta ve dolayısıyla da onların kristal yapısı değişmektedir.

Tablo 3'de listelendiği gibi, C-3 mm, C-75 μm ve C-45 μm malzemeleri ile C-25 μm tozuna ait dcs değerleri art arda 174.3, 105.4, 105.0 ve 63.6 nm'dir. C-3 mm malzemesinin net süre 30 dakika öğütüldükten sonra, C-25 μm'ye indirgenmesi ile dcs değerinin 2.7 kat küçüldüğü bulundu. C-75 μm ile C-45 μm malzemelerinin dcs değerlerinin % 0.4 hata payı ile aynı olduğu, başka bir deyişle kristal yapıları arasında bir farkın olmadığı sonucuna varıldı. Bu hâl, her iki tozun aynı şartlar altında/aynı anda öğütülmesine ve akabinde boyutu farklı elekten geçirilmesine dayandırılabilir. Tüm kristal boyutu verilerinden genel olarak şu iyi bilinen şu sonuca erişildi: dcs değerleri öğütme

işlemiyle küçülmektedir. Literatürde kolemanit mineralinin kristal yapısıyla alakalı birkaç çalışma olmasına rağmen (Bayca et al., 2014; Eskibalci and Ozkan, 2012), şu ana kadar onun ne bilyalı öğütme süreci ne de nano boyutu ile alakalı çalışmasına rastlanmadı.



Şekil 2. Başlangıç malzemeleri: (a) C-3 mm, (b) C-75 μm, (c) C-45 μm ve ayrıca (d) öğütülmüş toz: C-25 μm ait XRD desenleri

Tablo 3. Başlangıç malzemeleri ve öğütülmüş toza ait kristal boyutu

Numune	Kristal boyutu (nm)
	d_{cs}
C-3 mm	174.3
C-75 μm	105.4
C-45 μm	105.0
C-25 μm	63.6

4. Sonuç

Bor minerali olan kolemanitin partikül olarak mikronaltı boyuta ve kristal olarak nano boyuta indirgenmesiyle elde edilen ve gelecekte bu çalışmayı devam ettirecek araştırmacılar için kritik sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

☐Ticari ürünlerin saf kolemanit olmadığı pek çok ölçüm ile teyit edildi.

☐Kolemanitin öğütülmesi ile bor oksit miktarının önemli ölçüde değişmediği belirlendi.

☐Ticari ürün C-75 μm ve C-45 μm malzemelerinin kristal yapılarının aynı olduğu ve onların arasındaki tek farkın partikül boyutu olduğu anlaşıldı.

☐Kolemanitin 30 dk öğütülmesi neticesinde, onun ana kristal yapısının hemen hemen korunduğu tespit edildi.

☐Kolemanitin kristal boyutunun, 63.6 nm değeri ile nano ölçeğe başarılı bir şekilde indirgendiği bulundu.

5.Teşekkürler

Bu çalışma, Proje Numarası: 2014. 109.03.01 olan RTEÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklendi. Kolemanit mineralini tedarik eden Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne, detaylı araştırmaya müsaade eden proje yürütücüsü Sayın Yrd. Doç Dr. Tuba KÜTÜK'e ve proje konusunda yardımını esirgemeyen RTEÜ Mühendislik Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Orhan KARSLI'ya teşekkürlerimi arz ederim.

6.Kaynaklar

Abdellahi, M., Bahmanpour, H. and Bahmanpour, M. 2014. The best conditions for minimizing the synthesis time of nanocomposites during high energy ball milling: Modeling and optimizing, Ceramics International, 40 (7 Part A), 9675–9692.

Alam, S. N. 2006. Synthesis and characterization of W-Cu nanocomposites developed by mechanical alloying, Materials Science and Engineering A, 433(1–2), 161–168.

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.

Bayca, S. U., Kocan, F. and Abali, Y. 2014.

Investigation of leaching kinetics of ulexite waste in oxalic acid solutions, Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 28(3), 273–280.

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.

Demir, F. and Un, A. 2013. Radiation transmission of colemanite, tincalconite and ulexite for 6 and 18MV X-rays by using linear accelerator, Applied Radiation and Isotopes, 72, 1–5.

Emrullahoglu Abi, C. B. 2014. Effect of borogypsum on brick properties, Construction and Building Materials, 59, 195–203.

Eskibalci, M. F. and Ozkan, S. G. 2012. An investigation of effect of microwave energy on electrostatic separation of colemanite and ulexite, Minerals Engineering, 31, 90–97.

Eti Mine (2013). Areas of Usage of Boron "2013 Annual Raport", p. 35, Ankara, Eti Mine Works General Management Publishing.

Eti Mine (2014a). Kestelek colemanite "Product catalogue", p. 2, Ankara, Eti Mine Works General Management Publishing.

Eti Mine (2014b). Milled colemanite "Product catalogue", p. 3, Ankara, Eti Mine Works General Management Publishing.

Guo, S., Hu, C. and Kagawa, Y. 2011. Mechanochemical processing of nanocrystalline zirconium diboride powder, Journal of the American Ceramic Society, 94(11), 3643–3647.

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.

Kutuk-Sert, T. 2017. Sub-mikron boyutlarında üleksit mineralinin asfalt karışımların suya hassasiyetine etkisinin incelenmesi, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 7(2), 141–152.

Kutuk-Sert, T. and Kutuk, S. 2013. Physical and marshall properties of borogypsum used as filler aggregate in asphalt concrete, Journal of Materials in Civil Engineering, 25(2), 266–273.

Kutuk, S. 2016. Influence of milling parameters on particle size of ulexite material, Powder Technology, 301, 421–428.

Kutuk, S., Bolat, S., Terzioglu, C. and Altintas, S. P. 2015. An investigation of magnetoresistivity properties of an $Y_3Ba_5Cu_8O_y$ bulk superconductor, Journal of Alloys and Compounds, 650, 159–164.

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.

Mishra, S. K., Das, S. and Pathak, L. C. 2004. Defect structures in zirconium diboride powder prepared by self-propagating high-tempeture synthesis, Materials Science and Engineering A, 364(1–2), 249–255.

Sert, H., Yildiran, H. and Toscal, D. 2012. An investigation on the production of sodium metaborate dihydrate from ulexite by using trona and lime, International Journal of Hydrogen Energy, 37(7), 5833–5839.

Uysal, T., Mutlu, H. S. and Erdemoğlu, M. 2016. Effects of mechanical activation of colemanite ($Ca_2B_6O_{11}·5H_2O$) on its thermal transformations, International Journal of Mineral Processing, 151, 51–58.

Vignolo, M., Bovone, G., Matera, D., Nardelli, D., Bernini, C. and Siri, A. S. 2014. Nano-sized boron synthesis process towards the large scale production, Chemical Engineering Journal, 256, 32–38.

Zhang, F. L., Zhu, M. and Wang, C. Y. 2008. Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 26(4), 329–333.