

Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Tanımlanması

Synthesis and Characterization of Magnesium Borates

A. Obut, İ. Girgin

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü 06532 Beytepe, Ankara

ÖZET: Çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş veya doğal olarak elde edilmiş farklı kompozisyonlarda çok sayıda magnezyum borat bileşiği bulunmaktadır. Ticari öneme sahip hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve szaybelyit ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$) yanında, $\text{MgOB}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgOB}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ gibi çok çeşitli bileşikler halinde sentezlenebilen yapay magnezyum boratlar da bulunmaktadır. Bu tür bileşikler, kloropinnoit ($2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) bileşiği kullanılarak doygun çözeltilerden sıcaklık ve pH kontrolü altında kristallendirme veya çeşitli magnezyum ve bor bileşiklerinin sulu veya susuz ortamlarda etkileştirilerek çöktürülmesi sonucunda elde edilmektedirler. Szaybelyit ve hidroborasit gibi bor mineralleri ve tuzlu göllerden kolaylıkla kazamlabilen kloropinnoit bileşiği en fazla oranda Çin'de bulunduğu için magnezyum boratların sentezlenmesi ve tanımlanmasına yönelik çalışmaların çoğu bu ülkede yapılmaktadır. Zengin bor rezervlerine sahip olan ülkemizde magnezyum borat bileşikleri üretimine yönelik olarak yapılmış detaylı herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu derlemede, aynı çözeltiden bile ortam koşullarına bağlı olarak çok farklı bileşimlerde kristallenebilen çeşitli magnezyum borat bileşiklerinin sulu ve susuz ortamlardan sentezlenmeleri ve tanımlanmaları konusunda yapılmış çalışmalar hakkında bilgi verilmektedir.

ABSTRACT: There are many kinds of magnesium borates both natural and synthesized with different methods. Besides the minerals of economical importance like hydroboracite ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and szaibelyite ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$), there are many different compounds that can be synthesized in the forms of $\text{MgOB}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgOB}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$. These type of compounds are obtained either by crystallization from chloropinnoite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{MgCl}_2\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) in brine solutions under strict control of pH and temperature or by precipitation from aqueous or non-aqueous media using some magnesium and boron compounds. As boron minerals like szaibelyite, hydroboracite and chloropinnoite which can easily be recovered from brines are found in China, most of the synthesis and characterization studies are done in this country. Although Turkey owns the largest boron reserves in the world, there is no detailed work yet on the production of magnesium borate compounds. This article is aimed at giving information about the synthesis and characterization of different magnesium borate compounds in aqueous and non-aqueous media that can be crystallized out at different compositions even from the same solution with slight changes of the parameters.

1. GİRİŞ

Çeşitli yöntemlerle sentezlenmiş veya doğal olarak elde edilen farklı kompozisyonlarda çok sayıda magnezyum borat bileşiği bulunmakta ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar. Ticari öneme sahip hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve szaybelyit

($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$) yanında diğer bilinen magnezyum borat mineralleri Çizelge 1.'de verilmektedir. Yapay olarak üretilen magnezyum boratlar ise $\text{MgOB}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgOB}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $2\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ gibi çok çeşitli bileşikler halinde sentezlenebilmekte ve özelliklerine bağlı olarak farklı kullanım alanları bulabilmektedirler.

A. Obut, İ. Girgin

Szaybelyit ve hidroborasit gibi bor mineralleri en fazla oranda Çin'de bulunmakta ve bu ülkede ayrıca tuz içeren göllerden kolaylıkla kazanılabilen $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (kloropinnoit) bileşiği de bulunmaktadır. Bu nedenle, $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ çift tuzu kullanılarak çeşitli magnezyum borat bileşikleri eldesi konusunda literatürde oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Diğer magnezyum borat üretim yöntemlerinde ise çeşitli magnezyum ve bor içeren bileşiklerin etkileştirilmesi yoluyla sentezleme yapılmaktadır. Bu derlemenin amacı, farklı magnezyum borat bileşiklerinin sulu ve susuz ortamlardaki sentezlenme yöntemleri konusunda yapılmış çalışmalar hakkında bilgi vermektir.

2. MAGNEZYUM BORATLARIN KULLANIM ALANLARI

Magnezyum boratlar, magnezyum ve bor kaynağı olarak, diğer rafine boratlar veya metal boratların yerine sıkça kullanılmaktadırlar. Genel olarak; hem magnezyum nem de bor içeriğinden dolayı toprağın pestisitlerden arındırılmasında (Yamashita, 1996), süperiletken magnezyum diborürün üretilmesinde

(Yoshii ve ark., 2003); bor içeriğinden dolayı aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı katkı olarak yağlarda (Hu ve ark., 2002; Araki ve ark., 2004), metal yüzeyleri için yalıtkan kaplama bileşimlerinde (Heimann ve Dalton, 2002), ısıya duyarlı renk veren mürekkep bileşimlerinde (Endo ve ark., 1996), boyalarda korozyonu önleyici katkı olarak (Nagayama ve Yokoyama, 2000), deterjan bileşimlerinde (Swami ve ark., 1998), kontakt lens yıkama sularında (Asgharian ve ark., 1996) ve $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ MgO-BASHA SMgOBA , $3\text{MgO} \cdot 5\text{BA} \cdot 4\text{HA}$ $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Mgp} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ vb. bileşimlerde alev geciktiricilerde (O'Shaughnessy, 1980; van Bonin ve van Gizycki, 1991; Blount, 2002; Tada ve ark., 2003) kullanılabilirler. Bununla birlikte, doğrudan (Driscoll ve ark., 1984; Okuno ve ark., 1984) ya da Na, Dy, Tm, Mn ve/veya Tb aktivasyonu ile elde edilmiş (Prokic, 1996; Karali ve ark., 2002) magnezyum borat bileşikleri de dozimetrelerde termolüminesans malzeme olarak kullanılmaktadır. Yukarıda bahsedilen MgB_2 üretimi, yağlarda aşınmayı azaltıcı katkı ve dozimetrelerde termolüminesans malzeme olarak kullanım sadece Mg-boratın kullanımını gerektiren alanlardır.

Çizelge H* Bilinen Mg-borat Mineralleri (<http://www.webmineral.com/chem/Chem-names-B.shtml>).

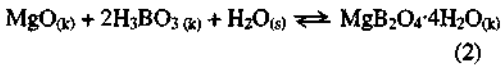
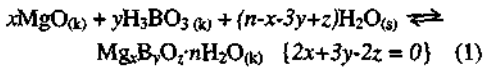
Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı	% B
Admontit	$\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	375,27	17,28
Aksait	$\text{MgB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	339,24	19,12
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	392,03	19,30
Floroborit	$\text{Mg}_3(\text{B}_3\text{O}_3)(\text{F},\text{OH})_3$	168,72	6,41
Halurgit	$\text{Mg}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	449,16	19,25
Hungchaoit	$\text{MgB}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	341,68	12,66
İnderit	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	279,85	11,59
Kanavesit	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{HBO}_3) \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	258,51	4,18
Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$	190,53	11,35
Kurnakovit	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	279,85	11,59
Mcallisterit	$\text{Mg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_{12} \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	768,55	16,88
Pinnoit	$\text{MgB}_2\text{O}_4 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	163,97	13,19
Preobrazhenskit	$\text{Mg}_3\text{B}_5\text{O}_{11}(\text{OH})_9$	584,88	20,33
Shabinit	$\text{Mg}_5(\text{B}_3\text{O}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_5 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	408,34	2,65
Suanit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$	150,23	14,39
Sülfoborit	$\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_8(\text{OH},\text{F})_2$	361,67	5,98
Szaybelyit	$\text{MgB}_2\text{O}_4(\text{OH})$	84,12	12,85
Wightmanit	$\text{Mg}_5(\text{B}_3\text{O}_3)_2(\text{OH})_5 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	317,40	3,41

3. MAGNEZYUM BORAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZLENME YÖNTEMLERİ

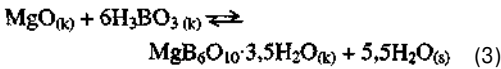
3.1 $2MgO-2B_2O_3-MgCl_2 \cdot 4H_2O$ Çift Tuzundan Yapılan Sentezler

Bu yöntemle yapılan sentezler, genellikle, Çin'de bulunan tuzlu göllerden kolayca kazamlabilen $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ başlangıç bileşiği kullanılarak Çinli araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Zhihong ve ark. (2002a) yaptıkları çalışmada, $2MgO-2B_2O_3 > 3MgCl_2 \cdot 14H_2O$ çift tuzunun $30^\circ C$ 'de, $MgCl_2$ ve su içeren çözeltilerdeki faz dönüşümünü incelemişlerdir. %0-2 $MgCl_2$ varlığında dönüşüm ürününün inderit ($2MgO-3B_2O_3 \cdot 15H_2O$) ve %2-13,8 $MgCl_2$ varlığında ise pinnoit ($MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$) olduğunu bulmuşlardır. MgCh'nin %13,8'den fazla olması durumunda ise herhangi bir faz dönüşümü olmadığını belirlemiştir.

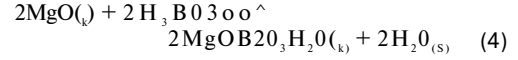
Zhihong ve ark. (2002b) yaptıkları benzer bir çalışmada, $2MgO-2B_2O_3-MgCl_2 \cdot 14H_2O$ çift tuzunun, borik asit ve su ortamında 24 saat sonundaki faz dönüşümünü (Eşitlik-1) incelemişler ve şimdiye kadar sentezlenmemiş olan $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$ bileşiğini elde etmişlerdir. Yaptıkları XRD, FTIR, Raman ve TG analizleri ile bu yeni bileşiğin yapısal formülünün $Mg[B_3O_3(OH)_6] \cdot H_2O$ olduğunu, kalorimetrik çalışmalar ile de bu bileşiğin Eşitlik-2'de verildiği gibi oksitli başlangıç bileşiklerinden gidilerek elde edilmesi durumunda standart molar oluşum ısısının $-3135,31 \pm 1,68$ kJ/mol olduğunu ortaya koymuşlardır.



Zhihong ve Mancheng (2003) yaptıkları çalışmada, $2MgO-2B_2O_3-MgCl_2 \cdot 14H_2O$ çift tuzundan, borik asit ve su ortamında 72 saatte şimdiye kadar sentezlenmemiş, $Mg[B_6C > 9(OH)_2] \cdot 2,5H_2O$ yapısal formülüne ve Eşitlik-3 uyarınca $-5595,02 \pm 4,85$ kJ/mol standart molar oluşum ısısına sahip $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ bileşiğini elde etmişlerdir.



Zhihong ve Mancheng (2004), kloropinnoitten, borik asit ve su ortamında hidrotermal koşullarda (otoklavda, $180^\circ C$ 'de) 72 saatte, faz dönüşümü ile szaybeljdt'i ($2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$) sentetik olarak elde etmişlerdir. Eşitlik-4 uyarınca da bu bileşiğin standart molar oluşum ısısının $-2884,36 \pm 1,82$ kJ/mol olduğunu bulmuşlardır.



Jun ve ark. (1997) ise yaptıkları kalorimetrik çalışmada, $MgB_6O_{10} \cdot 6H_2O$, $MgB_6O_{10} \cdot 7H_2O$, $MgBAO \cdot 7,5H_2O$, $Mg_2BA_15H_2O$, $Mg_3B_6O_{15}SHbO$, $Mg_2B_6O_{17}H_2O$, $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ ve $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$ bileşiklerinin, magnezyum oksit ve borik asitten gidilerek elde edilmesi durumunda, molar oluşum ısılarının sırasıyla $-6294,70 \pm 4,85$, $-6588,78 \pm 4,85$, $-6735,29 \pm 4,85$, $-9631,90 \pm 4,92$, $-9626,48 \pm 4,92$, $-10272,06 \pm 4,93$, $-5939,21 \pm 3,25$ ve $-2842,68 \pm 1,68$ kJ/mol olduğunu ortaya koymuşlardır.

3.2 Magnezyum ve Bor İçeren Bileşiklerden Yapılan Sentezler

Blair ve Jaunarajs (1964), nükleer reaktörlerden yayılan nötronları tutabilen koruyucu malzeme olarak kullanılabilen, %11,2 oranında B içeren katı hidrate magnezyum boratı, $70^\circ C$ 'deki sulu boraks ve $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltilerinin birbirlerine karıştırılması sonucu çökelen Mg-borat jelini $120^\circ C$ 'de kurutmak suretiyle elde etmişlerdir.

Jun ve ark. (1994), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ve sodyum borat başlangıç bileşiklerinden sulu ortamda, $25^\circ C$ ve birkaç saatlik tepkime süresi sonucunda dimagnezyum hegzaborat heptadekahidrat ($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 17H_2O$) bileşiğini elde etmişlerdir. Bu ürün üzerinde yaptıkları deneyler ile ürün pH'nın -9 - $9,2$ aralığında olduğu, sudaki çözünürlüğünün %0,42 ve yapısal formülünün de $[B_3O_3(OH)_5] \cdot 6H_2O$ olduğunu da belirlemiştir.

Yongzhong ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada asitlendirilmiş ve seyreltilmiş süperdoğun ve ağırlıkça 1:12:37 oranında $MgO:H_3B_3O_3:H_2O$ içeren çözeltilerin İR davramlarını belirlemiştir. Müdahalede bulunulmayan doğun çözeltiden ancak birkaç gün sonra $MgB_6O_{10} \cdot 7H_2O$ kristallenerek ayrılmakta iken, çeşitli miktarlarda su veya asitle seyreltilen süperdoğun çözeltilerden

farklı bileşimlerde magnezyum boratların kristallendiği ve hatta aynı seyreltme veya asitlendirme oranlarında, oda sıcaklığında, aynı çözüldüden farklı zamanlarda farklı Mg boratların kristallenebildiğini de ortaya koymuşlardır. Bu değişkenliği ise çözelti içinde farklı derişimlerde oluşan farklı poliborat anyonlarına dayandırmışlardır.

Yutao ve ark. (2001), $MgO - 3B_2O_3 - \%18 MgSO_4 - H_2O$ süperdoğun sistemini $20^\circ C$ 'de incelemişler ve çözüldüden ilk olarak mcallister ($MgO-3B_2O_3-7,5H_2O$) daha sonra da hungchaoitin ($MgO-2B_2O_3-9H_2O$) kristallenerek ayrıldığı belirlemişlerdir. Shíyang ve ark. (2002) ise $MgO - B_2O_3 - \%18 MgCl_2 - H_2O$ süperdoğun sisteminin $20^\circ C$ 'deki kristallenme davrammı ve bu sistemde oluşan kritalin fazların H_3BO_3 , $MgO-3B_2O_3-7,5H_2O$, $MgO-3B_2O_3-7H_2O$, $Mg(OH)_2$, $MgO_2B_2O_3-9H_2O$, $2MgO-3B_2O_3-15H_2O$, $2MgO-2B_2O_3MgCl_2-14H_2O$ ve $5Mg(OH)_2-MgCl_2-8H_2O$ olduğunu ortaya koymuşlardır.

Başlangıç bileşikler olarak tribütül borat ve magnezyum metoksit kullanan Karakassides ve ark. (1996) yaptıkları çalışmada, alkol ortamında hidrolitik polikondenzasyon yoluyla hazırladıkları $xMgO(1-x)B_2O_3$ ($0,42 < x < 0,80$) bileşimindeki magnezyum borat jellerinin ve bu jellerden $350-800^\circ C$ aralığında elde edilen camların XRD ve İR desenlerini belirlemişlerdir. $350^\circ C$ 'de ısıtılan $0,80MgO-0,20B_2O_3$ jelinin amorf bir yapıda olduğu ve aynı jelin $800^\circ C$ 'ye ısıtılması ile de MgO ve magnezyum metaborat ($3MgOB_2O_3$) fazlarının ayrıştığını gözlemlemişlerdir. $0,80MgO$ 'dan daha fazla magnezyum içeren jellerin ise ısıtılma çok duraylı olduğu ve jellerdeki magnezyumun kolaylıkla magnezyum karbonata dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Swami ve ark. (1998) tarafından alınan patente nötr sülfonat içeren magnezyum alkoksit çözeltisi ile borik asit çözeltisi, susuz ortam koşullarında tepkimeye sokulmuş ve elde edilen kaşımdan damıtma ile çözücü ayrıldıktan sonra, temizleme-dağıtma performansı çok yüksek ve çok iyi hidrolitik ve oksidasyon duraylılığı olan, yaklaşık bileşimi $MgO-1,36B_2O_3-H_2O$ olan magnezyum borat içeren deterjan elde edilebileceği sonucuna varmışlardır.

Hu ve ark. (2002), etanolde çözünmüş $MgCl_2$ çözeltisine damla damla şiddetli karıştırma ve

ısıtma varlığında boraks çözeltisi ilave ederek magnezyum borat çöktürmesi yapmışlardır. Elde edilen ürün, etanol süperkritik kurutma tekniği ile kurutulduktan sonra üzerinde TEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Sonuçta, elde edilen ürünün yağlarda aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi olarak kullanılabilir, nanoboyuüü (-10 nm) ve amorf yapıda bir magnezyum borat olduğu belirlenmiştir.

Ma ve ark. (2003) tarafından yapılan çalışmada, magnezyum buhan ve Ar/O_2 atmosferinde Si yüzeyine kaplanan ince amorf bor filminden İR ısıtması ile magnezyum borat ($Mg_3B_2O_6$) bileşiminde ve çok çeşitli nanoteknolojik cihazlarda kullanılabilir $200-500$ nm boyutlarındaki Mg-borat nanotüpleri elde edilmiştir.

Magnezyum borat oluşumundan, nükleer reaktörlerden atılan ve borik asit içeren sulu radyoaktif atık çözümlerinin bertaraf edilmesi konusunda da yararlanılmaktadır. Eski yöntemlerde bu işlem için sadece çimento kullanılmakta iken, MgO veya $Mg(OH)_2$ 'nin atık çözümlere ilavesi ile birlikte bileşimi tam olarak bilinmeyen jelimsi magnezyum borat oluşmakta ve kaşımlan bu jele ise sırasıyla çimento ve CaO veya $Ca(OH)_2$ ilave edilerek katılaşma sağlanmaktadır. Sonuçta, çözünme azalmakta ve katı atığın herhangi bir depolama bölgesine nakliyesi kolaylaşmaktadır (Carlson, 1986).

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Magnezyum borat bileşikler, ısıtılma yöntemleri dışında, sulu sistemlerden kloropinnoitten faz dönüşümü veya organik-anorganik magnezyum ve bor içeren bileşiklerin etkileştirilmesi ile sentezlenmektedir. Ülkemiz açısından düşünüldüğünde, kloropinnoitten dönüşüm ile elde etmekten ziyade zengin rezervlerine sahip olduğumuz boraks ve magnezyum bileşiklerinin etkileştirilmesi sonucu çöktürme ile sentezleme daha uygun görünmektedir. Ancak, ülkemizde henüz bu tür bileşikler yaygın olarak kullanan sektörler fazla olmadığından üretilecek olan magnezyum borat bileşiklerinin ihracat olanakları üzerinde de durulması gerekmektedir.

Bölümümüzde, bor ve magnezyum bileşikler kullanılarak sulu ortamdan farklı bileşimlerde

magnezyum borat bileşiklerinin sentezlenmesi ve tanımlanmasına yönelik bir çalışma başlatılmış ve olumlu gelişmeler kaydedilmiş bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

Araki, T., Tanaka, Y., Kumegawa, M., Oka, N., Sanemasa, H. ve Shimizu, T. 2004. *Composite material having sliding property*, US6677044.

Asgharian, B., Chowhan, M. ve Stach, P. 1996. *Saline solution for treating contact lenses*, US5494937.

Blair, L.R. ve Jaunarajs, K.L. 1964. *Hydrated borate products*, US3126352.

Blount, D.H. 2002. *Urea and borates for fire and termite control*, US6423251.

Carlson, J.E. 1986. *Solidification of aqueous radioactive waste using insoluble compounds of magnesium oxide*, US4620947.

Driscoll, C.M.H., Francis, T.M. ve Richards, D.J. 1984. *The response of thermoluminescent materials to beta radiation*, Radiation Protection Dosimetry, No.9,295-298.

Endo, N., Sawahara, Y., Nagae, N., Ogata, S., Kiyonari, T., Takimoto, Y., Taheshi, H., Takimoto, Yasui, T. ve Kawakami, K. 1996. *Laser printing apparatus for laser printing a heat-sensitive color developing ink layer of the label*, US5528280.

Heimann, R.L. ve Dalton, W.L. 2002. *Coating compositions for electronic components and other metal surfaces, and methods for making and using the compositions*, US6455100.

Hu, Z.S., Lai, R., Lou, F., Wang, L.G., Chen, Z.L., Chen, G.X. ve Dong, J.X. 2002. *Preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive*, Wear, No.252, 370-374.

<http://www.webmineral.com/chem/Chem-names-B.shtml>

Jun, L., Peng-Sheng, S. ve Bai, S. 1994. *Synthesis and properties of dimagnesium hexaborate*

heptadecahydrate, Thermochem Acta, No.233, 211-218.

Jun, L., Shiyang, G., Shuping, X., Bing, L. ve Rongzu, H. 1997. *Thermochemistry of hydrated magnesium borates*, J Chem Thermodynamics, No.29,491-497.

Karakassides, M.A., Petridis, D., Mousdis, G., Trapalis, C. ve Kordas, G. 1996. *Preparation and infrared study of magnesium borate gels with a wide composition range*, J Non-Cryst Solids, No.202,198-202.

Karali, T., Rowlands, A. P., Prokic, M., Townsend, P. D. ve Halmagean, E. 2002. *Thermoluminescent spectra of rare earth doped MgB₄>7 doseimeters*, Radiation Protection Dosimetry, No.100,333-336.

Ma, R., Bando, Y., Golberg, D. ve Sato, T. 2003. *Nanotubes of magnesium borate*, Angew Chem Int Ed Communications, No.42,1836-1838.

Nagayama, T. ve Yokoyama, M. 2000. *Rust-preventive pigment composition and rust-preventive paints containing the same*, US6139616.

Okuno, J.M., Harris, S.J. ve Stewart, J.C. 1984. *Magnesium Borate: Some advantages and disadvantages for practical dosimetry*, Radiation Protection Dosimetry, No.8, 257-260.

O'Shaughnessy, J.D. 1980. *Fire retardant agent*, US3897387, Reissued 30193.

Prokic, M.S. 1996. *Optimization of magnesium borate thermoluminescent material for radiation protection dosimetry*, in IRPA9 International Congress on Radiation Protection, Vienna, Austria, 296-298.

Shiyang, G., Lixia, Z., Zhixian, H. ve Shuping, X. 2002. *Chemistry of borate in salt lake brine (XXXIV)*, Sei in China Series B, No.45, 5, 541-550.

Swami, K.K., Gupta, A.A., Parkash, S., Mohan Rai, M. ve Bhatnagar, A.K. 1998. *Method for producing magnesium borate overbased metallic detergent and to a hydrocarbon containing said detergent*, US5854182.

- Tada, Y., Yabuhara, T., Nakano, S., Kameshima, T., Nishioka, Y. ve Takase, H. 2003. *Powdery flame retardant*, US6627122.
- van Bonin, W. ve van Gizeycki, U. 1991. *Fire retardant elements*, US4992481.
- Yamashita, T.T. 1996. *Detoxification of soil*, US5582627.
- Yongzhong, J., Shiyang, G., Shuping, X. ve Jun, L. 2000. *FT-IR spectroscopy of supersaturated aqueous solutions of magnesium borate*, Spectrochim Acta Part A, No.56,1291-1297.
- Yoshii, K., Junichiro, M., Abe, H., Kitazawa, H. ve Matsushita, A. 2003. *Method for electrochemical synthesis for superconducting boron compound MgB_2* , US Patent Application Publication, 0150744 A1.
- Yutao, M., Shuping, X. ve Shiyang, G. 2001. *Crystallization kinetics of Mg-borates from $MgO-3B_2O_3-18\%MgSO_4-H_2O$ supersaturated solution*, Acta Physico-Chimica Sinica, No. 17, 11,1021-1026.
- Zhihong, L., Mancheng, H. ve Shiyang, G. 2002a. *Phase equilibrium of $2MgO-2B_2O_3-MgCl_2-14H_2O-MgCl_2-H_2O$ system at 30 °C*, Acta Physico-Chimica Sinica, No. 18, 12,1116-1119.
- Zhihong, L., Shiyang, G., Mancheng, H. ve Shuping, X. 2002b. *Synthesis and thermodynamic properties of $MgO-B_2O_3-4H_2O$* , Chinese J Chem, No.20,1519-1522.
- Zhihong, L. ve Mancheng, H. 2003. *Synthesis and thermochemistry of $MgO-3B_2O_3-5H_2O$* , Thermochem Acta, No.403,181-184.
- Zhihong, L. ve Mancheng, H. 2004. *New synthetic method and thermochemistry of szaibelyite*, Thermochem Acta, No.411, 27-29.