

BOR

DERGİSİ
JOURNAL OF

BORON

CILT/VOL

08

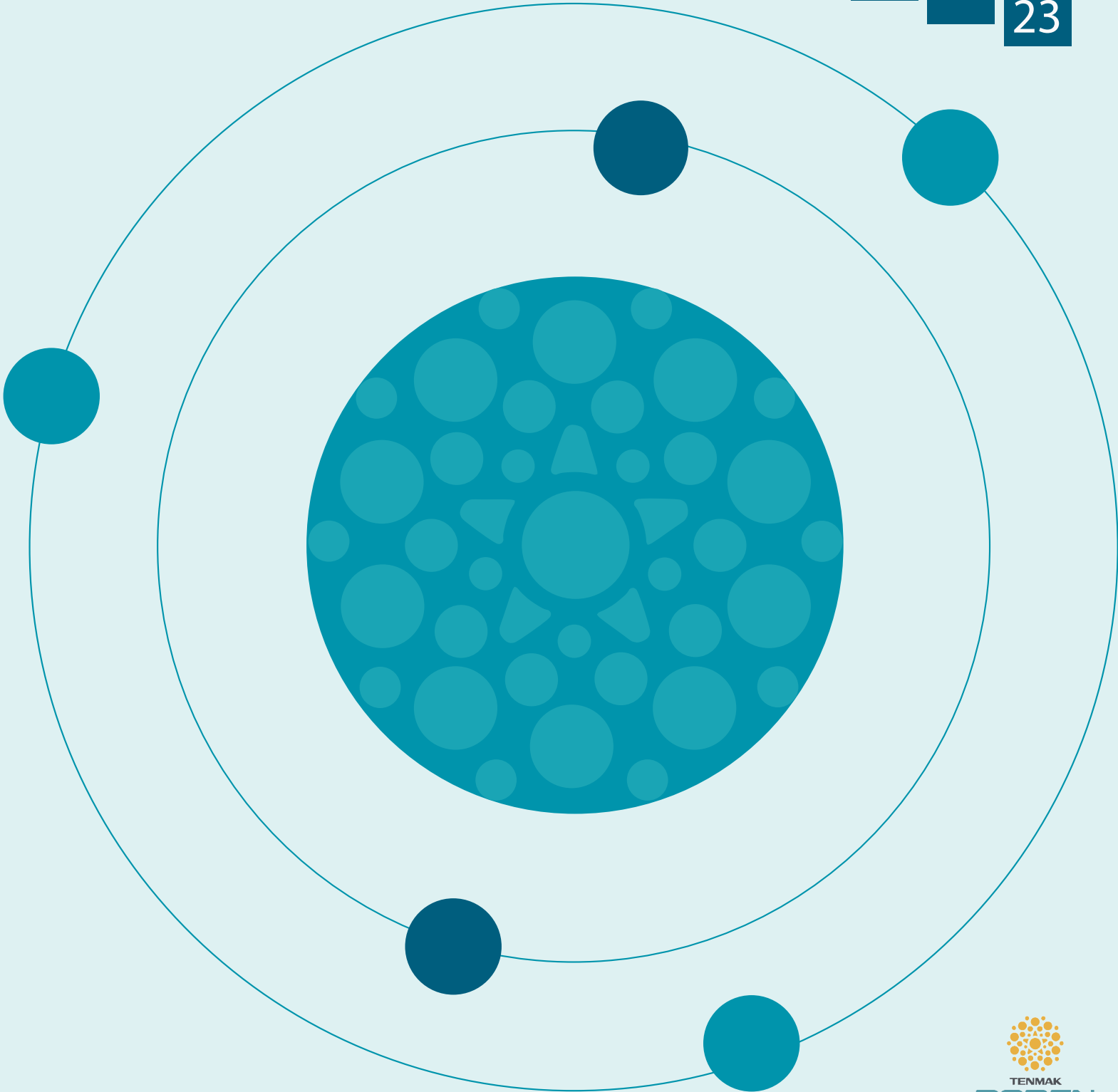
SAY/ISSUE

01

YIL/YEAR

20

23



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

CİLT VOL 08 SAYI ISSUE 01 YIL YEAR 2023

**Türkiye Enerji Nükleer Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) Adına İmtiyaz Sahibi
Owner on Behalf of Turkish Energy, Nuclear and Mining Research Authority (TENMAK)**

Başkan/President

Dr. Abdulkadir Balıkcı (Ankara, Türkiye)

Baş Editör/Editor in Chief

Dr. Zafer Evis (Ankara, Türkiye)

Editörler/Editors

Dr. Abdulkerim Yörükoğlu (Ankara, Türkiye)

Dr. Bengi Yılmaz (İstanbul, Türkiye)

DANIŞMA KURULU

ADVISORY BOARD

Dr. Ali Çırpan (Ankara, Türkiye)	Dr. İsmail Duman (İstanbul, Türkiye)
Dr. Arun K. Chattopadhyay (Pittsburgh, ABD)	Dr. İsmail Girgin (Ankara, Türkiye)
Dr. Atakan Peker (Washington, ABD)	Dr. Jamal Ahmad (Abu Dabi, BAE)
Dr. Ayşen Tezcaner (Ankara, Türkiye)	Dr. Mehmet Suat Somer (İstanbul, Türkiye)
Dr. Bilal Demirel (Kayseri, Türkiye)	Dr. Metin Gürü (Ankara, Türkiye)
Dr. Cahit Helvacı (İzmir, Türkiye)	Dr. Nalan Kabay (İzmir, Türkiye)
Dr. Çetin Çakanyıldırım (Çorum, Türkiye)	Dr. Nuran Ay (Eskişehir, Türkiye)
Derya Maraşlıoğlu (Ankara, Türkiye)	Dr. Olcay Şendil (Ankara, Türkiye)
Dr. Dursun Ali Köse (Çorum, Türkiye)	Dr. Onuralp Yücel (İstanbul, Türkiye)
Dr. Duygu Ağaoğulları (İstanbul, Türkiye)	Dr. Osman Okur (Kocaeli, Türkiye)
Dr. Emin Bayraktar (Paris, Fransa)	Dr. Rifaat Hussain (Islamabad, Pakistan)
Dr. Erol Pehlivan (Konya, Türkiye)	Dr. Rasim Yarım (Friedrichshafen, Almanya)
Dr. Fatih Akkurt (Ankara, Türkiye)	Dr. Raşit Koç (Illinois, ABD)
Dr. Fatih Algı (Aksaray, Türkiye)	Dr. Sait Gezgin (Konya, Türkiye)
Dr. Gülay Özkan (Ankara, Türkiye)	Dr. Sedat Sürdem (Ankara, Türkiye)
Dr. Gülhan Özbayoğlu (Ankara, Türkiye)	Dr. Şafak Gökhan Özkan (İstanbul, Türkiye)
Dr. Hatem Akbulut (Sakarya, Türkiye)	Dr. Şener Oktik (İstanbul, Türkiye)
Dr. Hüseyin Çelikkın (Ankara, Türkiye)	Dr. Taner Yıldırım (Maryland, ABD)
Dr. İhsan Efeoğlu (Erzurum, Türkiye)	Dr. Yuri Grin (Dresden, Almanya)
Dr. İsmail Çakmak (İstanbul, Türkiye)	

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü

Manager of Publication

Dr. Serap Topsoy Kolukısa
Serap.Kolukisa@tenmak.gov.tr

Yayıncı/Publisher

TENMAK BOREN Bor Araştırma Enstitüsü

Yayın İdare Adresi/Address of Publication Manager

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok,
Ankara, 06530, Türkiye
Tel: (0312) 201 36 00
Fax: (0312) 219 80 55
E-posta: boren.journal@tenmak.gov.tr
Web: <https://dergipark.org.tr/boron>

Editöryal Teknik Personel

Editorial Technical Staff

Dr. Abdulkadir Solak
Ayça Karamustafaoğlu
Sema Akbaba
Sinem Erdemir Guran

Yayın Türü/Type of Publication: Yaygın süreli yayın

Yayın Aralığı/Range of Publication: 3 Aylık

Yayın Tarihi/Publication Date: 31/03/2023

Bor Dergisi uluslararası hakemli bir dergidir. Dergi, ULAKBİM TR Dizin ve Google Scholar tarafından indekslenmekte olup yılda dört defa yayımlanmaktadır. Derginin yazım kılavuzuna, telif hakkı devir formuna ve yayınlanan makalelere <https://dergipark.org.tr/boron> adresinden ulaşılabilir. / Journal of Boron is International refereed journal. Journal of Boron is indexed by ULAKBİM TR Indexed and Google Scholar, published quarterly a year. Please visit the Journal website <https://dergipark.org.tr/boron> for writing rules, copyright form and published articles.

İÇİNDEKİLER/CONTENTS

Grafit/PTFE destekli bor takviyeli çinko oksit elektrot üretimi ve borun süper kapasitör performansına etkisiAyça Tanrıverdi, Saniye Tekerek	1
Sıçanlarda borik asit, kalsiyum fruktoborat ve potasyum bor sitratın kemik sağlığı ve sistemik inflamatuvar belirteçler üzerine etkisi	9
Influence of boron-bearing fillers on flame retardancy properties of huntite hydromagnesite-filled ductile PLA biocomposites.....	16
Investigation of shielding properties of nuclear reactor control rod material boron carbide.....	25
Borates in remedial treatments for timber in service	31



BOR DERGISI

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Grafit/PTFE destekli bor takviyeli çinko oksit elektrot üretimi ve borun süper kapasitör performansına etkisi

Ayça Tanrıverdi ^{1,2,*}, Saniye Tekerek ^{1,2}

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Kahramanmaraş, 46080, Türkiye

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Kahramanmaraş, 46080, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 31 Ağustos 2022
Kabul 22 Ocak 2023
Online 31 Mart 2023

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1168811

Anahtar kelimeler:

Bor
Bor katkılı ZnO
Süperkapasitör elektrot

ÖZET

Bu çalışmada, bor takviyeli çinko oksit (ZnO:B) parçacıklar hidrotermal yöntem ile çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) öncü çözeltisi kullanılarak üretilmiştir. ZnO:B tozlarının sentezinde bor ağırlıkça (ağ.) %5, %10, %15 ve %20 oranlarında katılanmıştır. Üretilen ZnO:B yapıların fiziksel karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarından ZnO:B parçacıkların heksagonal würtzite yapıda kristalleştiği ve morfolojik yapılarının heksagonal çubuk şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Grafit/PTFE destekli ZnO:B elektrotlar; %10 politetrafloroetilen (PTFE), %20 iletken grafit ile %70 ZnO:B tozları karıştırılarak nikel (Ni) köpük üzerine 1 cm² lik alan oluşturacak şekilde hazırlanmıştır. Grafit/PTFE destekli ZnO:B elektrotların kapasitans ölçümleri döngüsel voltametri (CV) yöntemi ile yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve elektrolit sıvısı olarak 6M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Ağırlıkça farklı bor oranları ile hazırlanan Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Üretilen Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotlarında bor konsantrasyonu arttıkça kapasitans değerlerinin sistematik bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca ağırlıkça %20 bor takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotun maksimum spesifik kapasitans değerine (29,41 F/g) ulaştığı ve katkısız Grafit/PTFE/ZnO elektrota göre 5 kat daha iyi performans sağladığı gözlemlenmiştir.

Production of graphite/PTFE supported boron-reinforced zinc oxide electrodes and the effect of boron on supercapacitor performance

ARTICLE INFO

Article History:

Received August 31, 2022
Accepted January 22, 2023
Available online March 31, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1168811

Keywords:

Boron
Boron doped ZnO
Supercapacitor electrode

ABSTRACT

In this study, boron-reinforced zinc oxide (ZnO:B) particles were produced by hydrothermal method using zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) as precursor solution. For the synthesis of ZnO:B powders, boron was added at 5%, 10%, 15% and 20% by weight. Physical characterization of the produced ZnO:B structures was performed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). From the results of the analysis, it was observed that the ZnO:B particles crystallized in the hexagonal wurtzite structure and their morphological structures were in the form of hexagonal rods. Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes were prepared by mixing 10 wt% Polytetrafluoroethylene (PTFE), 20 wt% conductive graphite and 70 wt% ZnO:B powders to form an area of 1 cm² on Ni foam. Capacitance measurements of Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes were made by cyclic. Measurements were made at room temperature and 6M KOH solution was used as the electrolyte liquid. The electrochemical properties of ZnO:B electrodes prepared with different boron ratios were investigated. It was observed that the capacitance values of the produced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes increased systematically as the boron concentration increased. In addition, it was observed that the electrode obtained by using (20 wt%) Graphite/PTFE/ZnO:B particles reaches the maximum specific capacitance value (29.41 F/g) and provides five-fold better performance than the undoped Graphite/PTFE/ZnO electrode.

1. Giriş (Introduction)

Sürekli artan enerji talebi ve küresel ısınmanın giderek hızlanması yenilenebilir enerji kaynaklarına olan

gereksinimi arttırmaktadır [1]. Dünya genelinde ekonominin hızla gelişmesi ve nüfus patlamasıyla birlikte fosil yakıtların tüketimi önemli ölçüde hızlanmakta ve buna bağlı olarak enerji kaynakları hızla tükenmektedir. Bu

*Corresponding author: aycatanriverdikudret@gmail.com

nedenle çalışmalar yenilenebilir enerji, yüksek verimli enerji dönüştürme yöntemleri ve enerji depolama teknolojileri üzerinde yoğunlaşmaktadır [2]. Süper kapasitörler [3-5] ve yakıt hücreleri [6] gibi yüksek verimliliğe sahip gelişmiş cihazlar, enerji depolama ve dönüştürmede özellikle önemlidir. Bu cihazların performansı kritik olarak elektron akışına veya elektrot malzemesinin iletkenliğine bağlıdır [7, 8]. Yüksek performanslı malzemeler, sürdürülebilir enerji alanında kilit rol oynarlar [9-11]. Son zamanlarda metal oksitler, süper kapasitörler de elektrot malzemeleri olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal oksitler arasında çinko oksit (ZnO), nispeten yüksek termal ve kimyasal kararlılığı, iyi oksidasyon direnci ve yüksek iletkenliği nedeniyle üstün elektrokimyasal performanslar göstermiştir [12]. ZnO, nano düzeyde çiçek, teller, çubuklar ve tüp şekli dâhil olmak üzere çok çeşitli morfolojilerle düşük sıcaklıkta büyüme (200-450 °C) konusunda yüksek yetkinliğe sahiptir [13-15]. Bununla birlikte, ZnO'nun geliştirilmesi sürecinde, yavaş redoks kinetiği, yüksek dirençle büyük oranlarda elektron taşıma kapasitesi ve döngü sırasında düşük hız kapasitesi nedeniyle süper kapasitör elektrot malzemesi olarak dezavantaj sunmaktadır [16-18]. Takviyeli metal oksit malzemeler dezavantajı iyileştirmeye büyük ölçüde yardımcı olur [19]. Literatürde Ag [20], Zr [21], Mn [22], Ni [23], Cd [24], Co [25] ve Mg [26] gibi farklı elementler ile katkılı ZnO üretimi üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmada saf ZnO'nun spesifik kapasitans performansını iyileştirmede bor elementi katkı malzemesi olarak seçilmiştir. Katkılı metal oksitler; sol-jel tekniği [27], hidrotermal yöntem [28], mikrodalga sentez [29], elektrokimyasal biriktirme [30] gibi farklı yöntemlerle sentezlenebilir. Hidrotermal yöntem basit, işlenebilir, düşük maliyetli, düşük sıcaklık ve hızlı sentez gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [31]. Bu yöntemi ile nano boyutta ve tamamen saf malzeme üretmek mümkündür. Ayrıca hidrotermal sentez, yüksek reaktivite, kolay solvent kontrolü, meta stabil fazların oluşumu, çevre dostu ve düşük enerji sarfiyatı nedeniyle ilgi çekmektedir.

Bu çalışmada, ZnO ve ağırlıkça % bor takviyeli ZnO parçacıklar hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiştir. Üretilen yapıların fiziksel karakterizasyonları incelenmiştir. Bor takviyesinin yapısal değişikliğe etkisi araştırılmıştır. ZnO'ye farklı bor oranları (ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20) katkılanarak Grafit/politetrafloroetilen (PTFE)/ZnO:B elektrotların elektrokimyasal performansı incelenmiş ve borun spesifik kapasitans değerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, üretilen elektrotların spesifik kapasitansı 100 döngü alınarak hesaplanmış ve 100 döngü sonunda elde edilen spesifik kapasitans değerindeki % azalma miktarları belirlenmiştir. Literatürde borun düşük oranlarda metal oksit malzemelere katkılanması ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Fakat ZnO'ye yüksek oranlarda bor takviyesine bağlı süper kapasitör elektrot üretimi ile ilgili yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle çalışmanın literatüre katkı sağlaması ve farklı metal oksit malzemelere katkılanarak diğer çalışmalara ışık tutması amaçlanmıştır.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

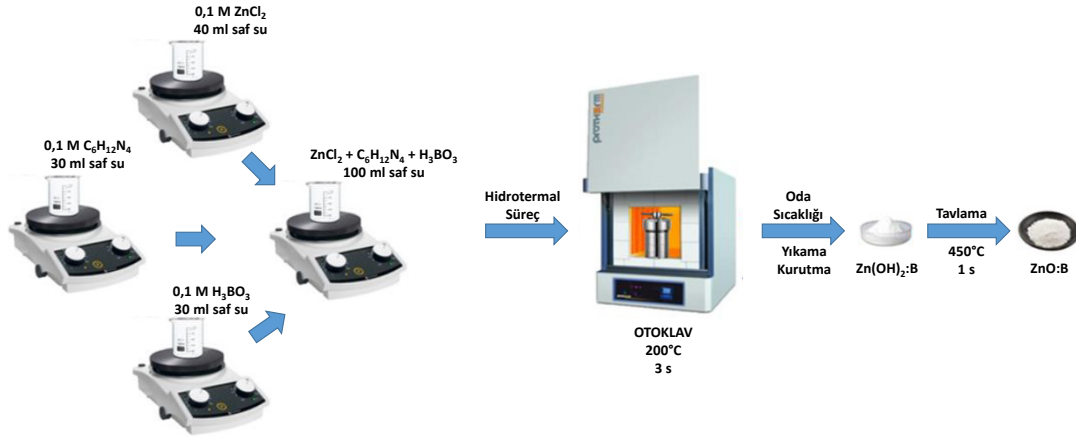
Deneysel süreçte çinko nitrat heksahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, %98, Sigma Aldrich), heksametilen tetramin ($C_6H_{12}N_4$, HMT, sentez için, Merck), borik asit (H_3BO_3 , %98,5, sentez için, Sigma Aldrich), amonyak çözeltisi (NH_4OH , %25, analiz için, Merck), grafit tozu (<20µm, sentetik, Sigma Aldrich), PTFE (>40µm, Sigma Aldrich), 1-butanol ($C_4H_{10}O$, analiz için, Merck), potasyum hidroksit (KOH, %90, Tekkim).

2.1. Ağırlıkça Bor Takviyeli ZnO Tozların Sentezi (Synthesis of Boron-Reinforced ZnO Powders by Weight)

ZnO ve bor takviyeli çinko oksit (ZnO:B) tozlar, öncü çözelti olarak $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. 0,1 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0,1 M H_3BO_3 ve 0,1 M $C_6H_{12}N_4$ toplamda 100 ml ultra saf suda çözülmüş ve 30 dk boyunca manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır. Singh ve Haque çalışmasında pH ayarının parçacık boyuta etki ettiği ve pH10'un optimum değer olduğu rapor edilmiştir [32]. Çözeltinin pH10 ayarı yavaş yavaş NH_4OH damlatılarak yapılmıştır. Daha sonra çözelti teflon kaba konularak, çelik otoklava yerleştirilmiştir. Otoklav 200°C de 3 saat boyunca kül fırınında bekletilmiştir. Kendiliğinden oda sıcaklığında soğutulan çözelti içerisinde ZnO:B parçacıklar süzülerek alınmıştır. ZnO:B tozları organik bileşiklerden arındırmak için 3 kez ultra saf su ile yıkanmıştır. Hidrotermal süreçte gerçekleşen hidroksit fazından kurtarmak için ZnO:B tozlara, 450°C de 1 saat süreyle termal bozunma işlemi yapılmıştır. Aynı işlemler ağırlıkça bor takviyeli (%5, %10, %15, %20) ZnO:B parçacıklar için tekrarlanmıştır. Çalışmada ağırlıkça % bor takviyeli üretilen ZnO tozlar: %5B; ZnO:5B, %10B; ZnO:10B, %15B; ZnO:15B ve %20B; ZnO:20B olarak kısaltılmıştır. Şekil 1'de hidrotermal sürece ait deney düzeneği gösterilmiştir. Hidrotermal yöntem ile üretilen ZnO ve ZnO:B tozlarının karakterizasyonları X ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

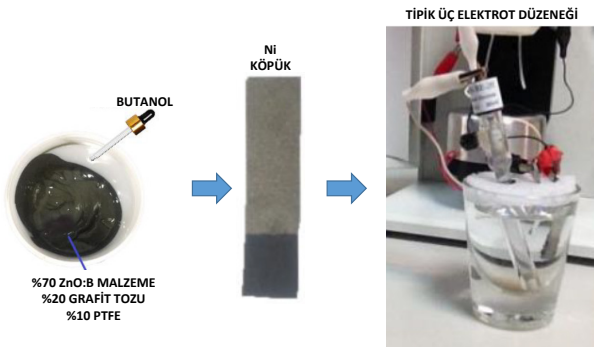
2.2. Grafit/PTFE Destekli ZnO:B Elektrot Üretimi (Production of Graphite/PTFE Supported ZnO:B Electrodes)

Süper kapasitör elektrot oluşturmak için ağırlıkça %20 grafit, %70 ZnO:B ve %10 politetrafloroetilen (PTFE) karıştırılıp butanol damlatılarak macun haline getirilmiştir. Macun Ni köpük üzerine 1cm²'lik alana sürülerek çalışma elektrotu oluşturulmuş, oda sıcaklığında bekletilerek kurutulmuştur. Zhu ve ark. yaptıkları çalışmada çeşitli bağlayıcıların süperkapasitör performansı üzerine etkilerini araştırmış ve süper kapasitörler için maksimum spesifik kapasitansın ağırlıkça %10 PTFE destekli aktif karbon elektrotu ile elde edildiğini bulmuşlardır [33]. Elde edilen elektrotların kapasitans ölçümleri Iviumstat potentiostat/galvanostat döngüsel voltametri ile tipik üç elektrot düzeneği kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm düzeneğinde çalışma elektrotu (Grafit/PTFE/ZnO:B), referans



Şekil 1. ZnO:B tozların hidrotermal sentez aşaması (Hydrothermal synthesis step of ZnO:B powders).

elektrotu (standart kalomel elektrot) ve karşıt elektrot (platin levha) kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler, 6M KOH elektrolit sıvısı kullanılarak yapılmıştır. Şekil 2'de Grafit/PTFE/ZnO:B elektrot yapımı ve tipik üç elektrot düzeneği gösterilmiştir.



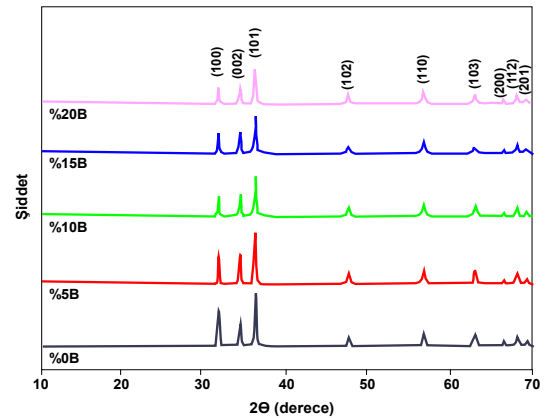
Şekil 2. Grafit/PTFE/ZnO:B elektrot yapımı ve tipik üç elektrot düzeneği (Graphite/PTFE/ZnO:B electrode construction and typical three-electrode setup).

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Süper kapasitör elektrot yapımında kullanılan farklı bor konsantrasyonlarında (ağırlıkça %5, %10, %15, %20) ZnO:B parçacıkların XRD spektrumları ve SEM görüntüleri Şekil 3 ve Şekil 4'de gösterilmiştir.

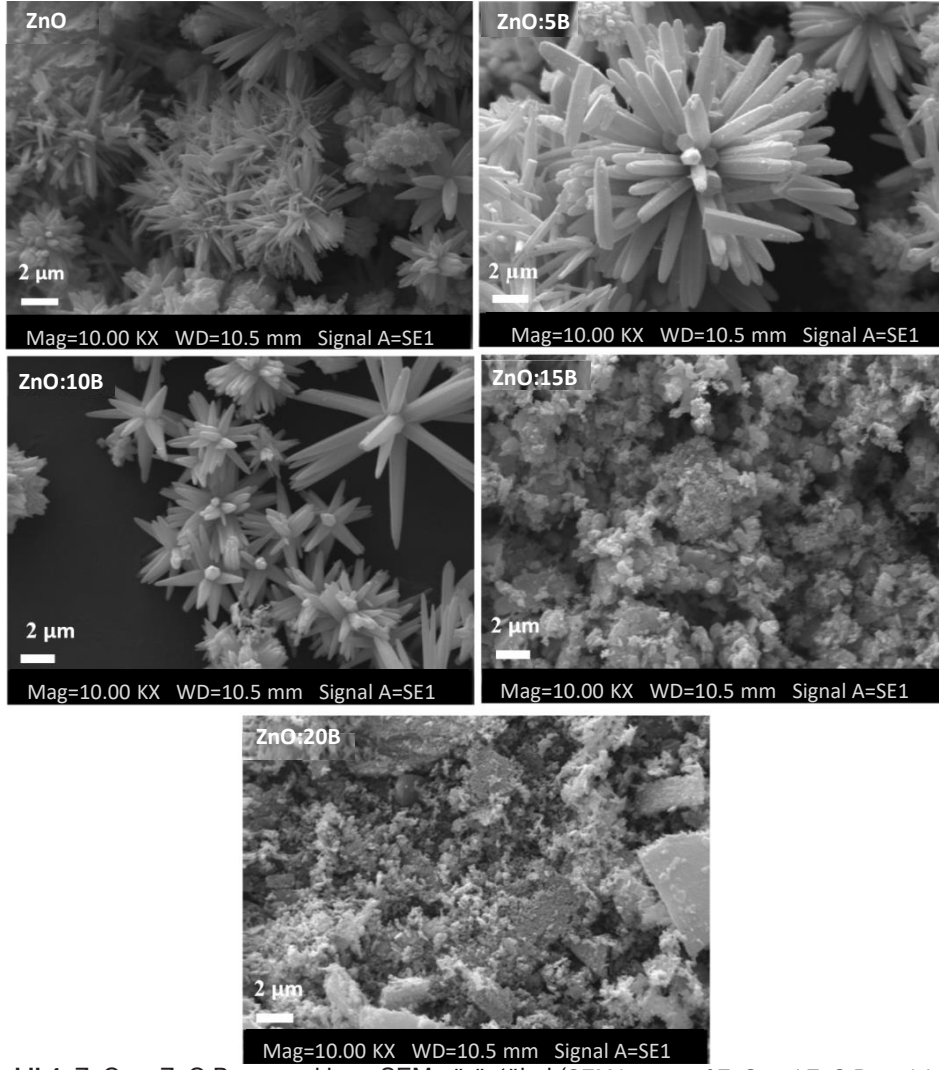
Elde edilen ZnO ve ZnO:B parçacıklarının spektrumlarındaki pikler $2\theta=32,6^\circ$; 35° ; $36,8^\circ$; $47,8^\circ$; $56,5^\circ$; $62,5^\circ$ ve $67,6^\circ$ olduğu gözlenmiştir. Bu açı değerlerine karşılık gelen düzlemler ise sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) olarak belirlenmiştir. Bu açı değerlerine karşılık gelen düzlemler elde edilen parçacıkların heksagonal vürtsit yapıları ZnO fazı olduğunu göstermektedir (PDF-2, referans kod: 01-079-2205). Elde edilen ZnO:B parçacıklarının XRD spektrumunda bor ve bor bileşiklerine ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bunun nedeni bor atomlarının Zn atomları ile yer değiştirerek ZnO yapıya girdiği şeklinde açıklanabilir. Ayrıca bor katkısının artması ile (001) pik şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum kristal kalitesinde azalmaya işaret etmektedir. Bor atomlarının

Zn atomları ile yer değiştirerek ZnO yapıya girmesi ve tepe yoğunluğuna bağlı azalması olarak açıklanabilir. I. grup III. element olan bor, ZnO'ya katıldığında, daha düşük yarıçaplı B^{3+} atomları, daha yüksek yarıçaplı Zn^{2+} [34] atomlarının yerini alır ve donör (verici) görevi görür. Ayrıca Hurma'nın 2019 yılında yaptığı çalışmada, borun yüksek katkıli konsantrasyonlarında, genel olarak, çekirdeklenme merkezlerinin yoğunluğunun yüksek olmasına, bunun sonucu olarak da filmde belirli içsel strese neden olacağını ve konak kafesini bozacağına vurgu yapmıştır [35].



Şekil 3. ZnO ve ZnO:B parçacıkların XRD spektrumları (XRD spectra of ZnO and ZnO:B particles).

SEM görüntüleri incelendiğinde morfolojik yapının birleşik heksagonal çubuklar şeklinde çiçek formunda olduğu görülmüştür. Şekil 4'deki aynı büyümedeki SEM görüntüleri, borun takviyesine bağlı olarak ortalama tane boyutlarının önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir. ZnO, ZnO:5B ve ZnO:10B parçacıkların mikro boyutta olduğu, ZnO:15B ve ZnO:20B parçacıkların mikro altı boyutta olduğu tespit edilmiştir. Şenol ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada bor katkısının ZnO parçacıklarının boyutunu küçülttüğü tespit edilmiştir [36]. Parçacık boyutunun küçük olması birim alanda daha fazla parçacık ve boşluk bulunması dolayısıyla parçacıkların daha büyük özel yüzey alan oluşturmasını sağlar. Bu durum elde edilen süper kapasitörlerin kapasitans değerlerinin artması açısından önemlidir.

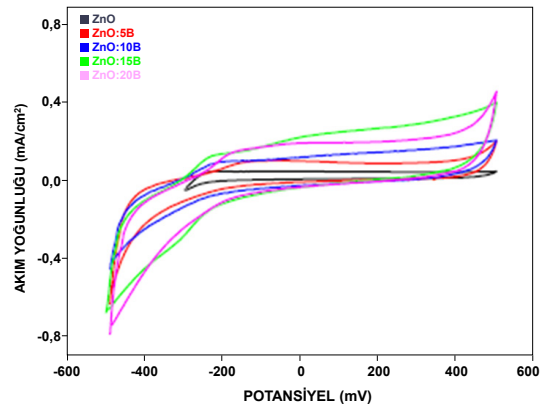


Şekil 4. ZnO ve ZnO:B parçacıkların SEM görüntüleri (SEM images of ZnO and ZnO:B particles).

Grafit/PTFE/ZnO, Grafit/PTFE/ZnO:5B, Grafit/PTFE/ZnO:10B, Grafit/PTFE/ZnO:15B ve Grafit/PTFE/ZnO:20B elektrotların elektrokimyasal analizleri kapasitans, empedans ve şarj/deşarj eğrileri incelenerek araştırılmıştır. Elektrotların kapasitans değerleri döngüsel voltamogram eğrisinden yararlanarak $C = I_{ox}t / (v \cdot x_m)$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5'de 6M KOH sıvı elektrolit içinde Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların 5mV/s tarama hızında döngüsel voltametri (CV) sonuçları gösterilmiştir.

CV eğrilerin sonuçları, faradaik redoks reaksiyonunu doğrular ve elektrot malzemesinin pil tipi davranışını gösterir [37]. Şekil 5'deki CV eğrileri incelendiğinde ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların Grafit/PTFE/ZnO elektrotuna kıyasla daha büyük bir alan oluşturduğu görülmüştür. Bu durum ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotlarda daha fazla enerjinin depolandığını gösterir [38]. Elde edilen CV eğrilerinin şekillerinin dikdörtgenimsi yapıda olduğu belirlenmiştir. CV eğrisi altında kalan alanın bor takviyesi ile arttığı gözlenmiştir. Başka bir deyişle ZnO'e bor takviyesi kapasitif performansı artırmıştır. Kristal yapıya bor katılanması elektriksel iletkenliğin

artmasını böylece elektron ve yüklü iyonların daha etkili bir şekilde transfer olmasını sağlamaktadır. Ayrıca kapasitif performansın artan bor oranına bağlı sistematik olarak arttığı görülmüştür. Elektrot yapımında altlık olarak kullanılan Ni köpüğün kapasitans değeri de ölçülmüş fakat değer çok küçük olduğu için göz ardı edilmiştir.



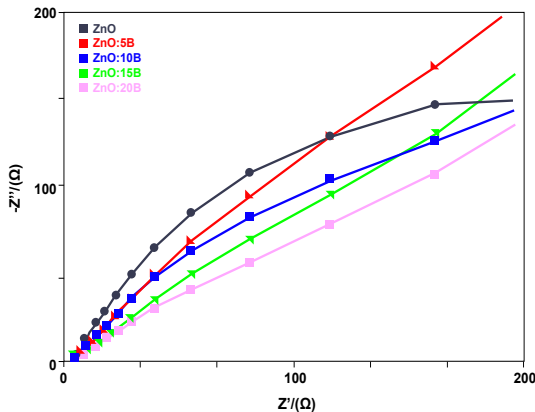
Şekil 5. Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların döngüsel voltamogram grafikleri (Cyclic voltammogram plots of Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes).

Tablo 1'de CV eğrilerinden yararlanarak hesaplanan Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların kapasitans değerleri gösterilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi bor katkısı arttıkça spesifik kapasitans değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

Tablo 1. Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların 5 mV/s tarama hızında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri (Specific capacitance values of Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes calculated at a scanning rate of 5 mV/s).

Bor oranı (Ağırlıkça %)	Kapasitans (F/g)	100 Döngü Sonra Kapasitans Değerindeki Azalma Miktarı (%)
Grafit/PTFE/ZnO	5,87	40
Grafit/PTFE/ZnO:5B	18,18	13
Grafit/PTFE/ZnO:10B	22,34	12
Grafit/PTFE/ZnO:15B	25,87	9
Grafit/PTFE/ZnO:20B	29,41	9

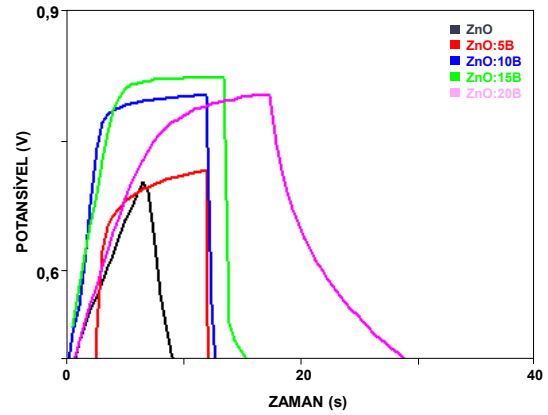
Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı oranlarda B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların Nyquist grafikleri Şekil 6'da gösterilmiştir. Nyquist grafikleri üretilen elektrotların elektrokimyasal empedans ölçümlerini, reel ve imajinal empedans değerlerini göstermektedir. Ölçümler 0,01 Hz ile 100 KHz'lik frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektrotun eşdeğer seri direncini (ESR), Nyquist grafiğinin reel eksenini (x-ekseni) kestiği noktayı verir (yüksek frekans). Eşdeğer seri direnç sıvı elektrolit (KOH), elektrot direnci (ZnO:B) ve elektrot ile akım taşıyıcı tellerin kontak direncini içerir [39]. Nyquist grafiklerinden ağırlıkça %0, %5, %10, %15 ve %20 bor takviyeli Grafit/PTFE/ZnO elektrotların ESR değerleri sırayla 8,7; 8,2; 8,4; 8,3 ve 8,0 Ω civarında ölçülmüştür. Genel olarak küçük de olsa bor katkısının daha iyi bir iyonik iletkenlik sağladığı söylenebilir.



Şekil 6. Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların Nyquist empedans spektrumları (Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes Nyquist impedance spectra of).

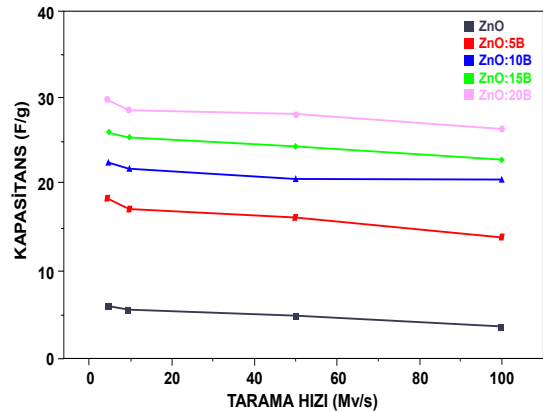
Şekil 7'de Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların elektriksel yük

şarj-deşarj eğrileri gösterilmiştir. Ölçümler 0,5-1 Voltluk değer arasında 1,2 mA'lık sabit akım altında yapılmıştır. Şarj-deşarj eğrilerinin doğrusal olmayan şekilleri elektrokimyasal adsorpsiyon-desorpsiyon veya redoks reaksiyonu nedeniyle metal oksitlerin elektrot/elektrolit ara yüzünde psödokapasitans davranışını doğrular. Deşarj eğrilerinin doğrusal kısımları, elektrot/elektrolit ara yüzleri arasındaki yük ayrımı nedeniyle elektrotların çift katmanlı kapasitans davranışını gösterir [23]. Elektrotların şarj-deşarj eğrilerinden bor katkısı dolmuş süresini hızlandırdığı boşalım süresini yavaşlattığı görülmüştür. Bu durum süper kapasitörler için istenen bir özelliktir.



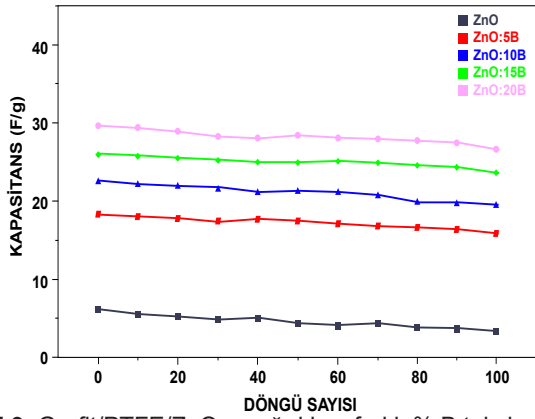
Şekil 7. Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların şarj/deşarj eğrileri (Charge/discharge curves of Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes).

Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotlarının kapasitans ölçümlerinin tarama hızına bağlı değişimi Şekil 8'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi akım yoğunluğunun artması yetersiz redoks reaksiyonları nedeniyle kapasitanslarda azalmaya neden olur. Akım yoğunluklarının artırılması, elektrotlar üzerindeki aktif bölgelerin elektrolit içindeki iyonlarla düşük etkileşim oluşturmaya neden olur.



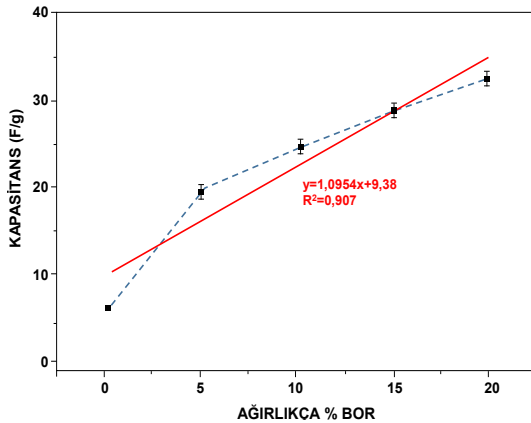
Şekil 8. Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların spesifik kapasitans değerinin tarama hızına bağlı değişimi (Variation of specific capacitance value of Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes depending on scanning speed).

Bu yüzden, yüksek bir şarj-deşarj hızında, iyon difüzyonunun bu sınırlaması, spesifik kapasitansın azalmasına yol açar ve elektrot yüzeyinde bir redoks reaksiyonu oluşturur [40]. Ölçümler 5,10, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında yapılmış ve tarama hızının artmasıyla kapasitans değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların kararlılık testi Şekil 9'da verilmiştir. Üretilen elektrotların 100 döngü yapılarak spesifik kapasitans değerleri belirlenmiş ve kapasitansdaki % azalma miktarı Tablo 1'de gösterilmiştir. 100 döngü sonunda bor takviyeli elektrotlar için kapasitans değerlerindeki değişim bor katkısız elektrododa göre oldukça azdır. Bu sonuçlar ağırlıkça % bor takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların stabilitelelerinin daha uzun olduğunu göstermektedir. Ayrıca Tablo 1'deki % azalma değerlerin, Grafit/PTFE/ZnO:15B ve Grafit/PTFE/ZnO:20B elektrotların da daha az olduğu yani daha uzun ömürlü olduğu görülmektedir.



Şekil 9. Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların döngü sayısına bağlı olarak kapasitans değerinin değişimi (Variation of capacitance value of Graphite/PTFE/ZnO and different wt % B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes depending on the number of cycles).

Şekil 10'da Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların kapasitans değerlerinin bor oranına göre değişim eğrisi verilmiştir.



Şekil 10. Grafit/PTFE/ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotların kapasitans değerlerinin bor oranına göre değişimi (Variation of capacitance changes of Graphite/PTFE/ZnO and different wt% B reinforced Graphite/PTFE/ZnO:B electrodes according to boron ratio).

Mevcut veriler eğri üzerinde tutarlı bir şekilde dağılır. Lineer eğrinin denklemi $y=1,0954x+9,38$ ($R^2=0,907$) olduğu görülmektedir. Elektrotların kapasitans değerlerinin bor konsantrasyonu ile sistematik olarak arttığı belirlenmiştir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, Grafit/PTFE/ZnO, Grafit/PTFE/ZnO:5B, Grafit/PTFE/ZnO:10B, Grafit/PTFE/ZnO:15B ve Grafit/PTFE/ZnO:20B elektrotların süper kondansatör performansı araştırılmıştır. Yapılan XRD ve SEM analizleri sonucu ZnO ve ağırlıkça farklı % B takviyeli ZnO parçacıkların wurtzite fazı içerdiği, hekzagonal çubuklar şeklinde kristalleştiği gözlemlenmiştir. Yapılan elektrokimyasal analizler sonucunda; Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotlarında bor konsantrasyonu arttıkça kapasitans değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ağırlıkça % bor takviyeli ZnO elektrotları kullanılarak yapılan CV ölçümlerinde en yüksek kapasitans değerine (29,41 F/g) Grafit/PTFE/ZnO:20B elektrotu ile ulaşılmıştır. Elektrotların 100 döngü sonucunda elde edilen kapasitans değerleri ile başlangıç kapasitans değerleri arasındaki fark hesaplanmış ve bor katkısının artması ile birlikte bu farkın küçüldüğü gözlenmiştir. Başka bir deyişle bor konsantrasyonu arttıkça elektrotların döngü sayısı yani kullanım ömürlerinin arttığı belirlenmiştir. Grafit/PTFE/ZnO:20B elektrotun özgül kapasitans değeri 29,41 F/g, Grafit/PTFE/ZnO:B elektrotun ki ise 5,87 F/g olarak tespit edilmiştir. Bu sonuca göre; ağırlıkça %20 bor takviyesi kapasitans performansı beş kat artırmıştır. Yapılan mevcut çalışmada bor takviyesinin ZnO üzerine spesifik kapasitans etkisi incelenmiş olup sonuçların performansa olumlu katkısı göz önüne alındığında, bor takviyesinin diğer metal oksitlere katkısının araştırılmasında yol gösterici rol oynayacağı düşünülmektedir. Ülkemizin bor rezervleri dikkate alınırca bor katkısıyla oluşturulacak süper kapasitörler gibi yüksek teknoloji ürünlerinin ticarileşmesi ulusal ekonomimize ve bilimsel birikimimize katkı sağlayacaktır.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu TÜBİTAK (Proje No: 113F044) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

- [1] Han, R., Liu F., Wang, X., Huang, M., Li W., Yamauchi, Y., ... & Huang, Z. (2020). Functionalised hexagonal 239 boron nitride for energy conversion and storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(29), 14384-14399.
- [2] Zhu, Y., Gao, S., & Hosmane, N. S. (2017). Boron-enriched advanced energy materials. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 577-586.
- [3] Jin, j., Geng, X., Chen, Q. & Ren, T. L. (2022) A Better Zn-ion storage device: Recent progress for Zn-ion hybrid supercapacitors, *Nano-Micro Letter*, 14(64), 1-49.
- [4] Zhang, X., Cao, L., Liao, Y., Qin, Z., Yang, Z., Sun, R., ...

- & Yan, G. (2022) Design of hierarchical porous carbon nanofibrous membrane for better electrochemical performance in solid-state flexible supercapacitors, *Journal of Alloys Compounds*, 920, 165983-165995.
- [5] Mandal, M. Subudhi, S., Nayak, A. K., Alam, I., Subramanyam, B. V. R. S., Maheswari, R. P., ... & Mahanandia, P. (2022). In-situ synthesis of mixed-phase carbon material using simple pyrolysis method for high-performance supercapacitor. *Diamond & Related Materials*, 127, 109209-109219.
- [6] Biancolli, A. L. G., Bsoul-Haj, S., Douglin, J. C., Barbosa, A. S., Sousa, R. R., Rodrigues, O., ... & Santiago, E. I. (2021). High-performance radiation grafted anion-exchange membranes for fuel cell applications: Effects of irradiation conditions on ETFE-based membranes properties. *Journal of Membrane Science*, 641, 119879-119891.
- [7] Shaheen, I., Ahmad, K. S., Zequine, C., Gupta, R. K., Thomas, A. G. & Malik, M. A. (2021). Facile ZnO-based nanomaterial and its fabrication as a supercapacitor electrode: synthesis, characterization and electrochemical studies. *Royal Society of Chemistry*, 11(38), 23374-23384.
- [8] Pettong, T., lamprasertkun, P., Krittayavathananon, A., Suktha, P., Sirisindomkit, P., Seubsai, A., ... & Sawangphruk, M. (2016). High-Performance Asymmetric Supercapacitors of MnCo₂O₄ Nanofibers and N-Doped Reduced Graphene Oxide Aerogel. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(49), 34045-34053.
- [9] Titirici, M. M. & Antonietti, M. (2010). Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 103-116.
- [10] Lai, X., Halpert, J. E. & Wang, D. (2012). Recent advances in micro-/nano-structured hollow spheres for energy applications: From simple to complex systems. *Energy Environmental Science*, 5(2) 5604-5618.
- [11] Deng, J., Li, M. & Wang, Y. (2016). Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion. *Green Chemistry*, 18(18), 4824-4854.
- [12] Pallavolu, M. R., Nallapureddy, J., Nallapureddy, R. R., Neelima, G., Yedluri, A. K., Mandal, T. K., ... & Joo, S. W. (2021). Self-assembled and highly faceted growth of Mo and V doped ZnO nanoflowers for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 886, 161234-161246.
- [13] Eftekhari, A., Molaei, F. & Arami, H. (2006). Flower-like bundles of ZnO nanosheets as an intermediate between hollow nanosphere and nanoparticles. *Materials Science and Engineering*, 437(2) 446-450.
- [14] Shen, G., Chen, D. & Lee, C. J. (2006). Hierarchical saw-like ZnO nanobelt/ZnS nanowire heterostructures induced by polar surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32), 15689-15693.
- [15] Zhang, B.P., Binh, N. T., Wakatsuki, K. & Segawa, Y. (2004). Formation of highly aligned ZnO tubes on sapphire (0001) substrates. *Applied Physics Letters*, 84(20), 4098-4100.
- [16] Kim C. H. & Kim B. H. (2015). Zinc oxide/activated carbon nanofiber composites for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, 274, 512-520.
- [17] Aravinda, L. S., Nagaraja, K. K., Nagaraja, H. S., Bhat, K. U. & Bhat, B. R. (2013). ZnO/carbon nanotube nanocomposite for high energy density supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 95, 119-124.
- [18] Selvakumar, M., Bhat, D. K., Aggarwal, A. M., Iyer, S. P. & Sravani, G. (2010). Nano ZnO-activated carbon composite electrodes for supercapacitors. *Physica B Condensed Matter*, 405(9), 2286-2289.
- [19] Wang, R., Li, X., Nie, Z., Zhao, Y. & Wang, H. (2021). Metal/metal oxide nanoparticles-composited porous carbon for high-performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 38,102479-102492.
- [20] Hosseini, S. M., Sarsari, I. A., Kameli, P. & Salamati, H. (2015). Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 408-415.
- [21] Angelin, M. D., Rajkumar, S., Merlin, J. P., Xavier, A. R., Franklin, M. & Ravichandran, A. T. (2020) Electrochemical investigation of Zr-doped ZnO nanostructured electrode material for high-performance supercapacitor. *Ionics*, 26(11), 5757-5772.
- [22] Rashid, A. R., Abid, A. G., Manzoor, S., Mera, A., Al-Muhimeed, T. I., Al-Obaid, A. A., ... & Najam-UI-Haq, M. (2021). Inductive effect in Mn-doped ZnO nanoribbon arrays grown on Ni foam: A promising key for boosted capacitive and high specific energy supercapacitors. *Ceramics International*, 47(20), 290 28338-28347.
- [23] Reddy, I. N., Reddy, C. V., Sreedhar, A., Shim, J., Cho, M., Yoo, K. & Kim, D. (2018). Structural, optical, and bifunctional applications: Supercapacitor and photoelectrochemical water splitting of Ni-doped ZnO nanostructures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 828, 124-136.
- [24] Angelin, M. D., Rajkumar, S., Ravichandran, A. T. & Merlin, J. P. (2022). Systematic investigation on the electrochemical performance of Cd-doped ZnO as electrode material for energy storage devices. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 161, 110486-110496.
- [25] Dutta, A., Chatterjee, K., Mishra, S., Saha, S. K. & Akhtar, A. J. (2022). An insight into the electrochemical performance of cobalt - doped ZnO quantum dot for supercapacitor applications. *Journal of Materials Research*, 37(22), 3955-3964.
- [26] Samuel, A. J., Deepi, A., Srikesh, G. & Nesaraj, A. S. (2020). Development of two-dimensional Mg doped ZnO nano hybrids as electrode materials for electrochemical supercapacitor applications. *Rasayan Journal of Chemistry*, 13(1), 562-569.
- [27] Imoisili, P. E. & Safaei, B. (2021). Microwave - assisted sol-gel synthesis of TiO₂-mixed metal oxide nanocatalyst for degradation of organic pollutant. *Nanotechnology Reviews*, 10,126-136.
- [28] Sharma, S. K., Gupta, R., Sharma, G., Vemula, K., Koirala, A. R., Kaushik, N. K., ... & Singh, B. P. (2021). Photocatalytic performance of yttrium-doped CNT-ZnO nanoflowers synthesized from hydrothermal method. *Materials Today Chemistry*, 20,100452-100462.
- [29] Skorupska, M., Ilnicka, A. & Lukaszewicz, J. P. (2021).

- N-doped graphene foam obtained by microwave-assisted exfoliation of graphite. *Scientific Reports*, 11(1), 1-11.
- [30] Wang, Z. L., Li, G. R., Ou, Y. N., Feng, Z. P., Qu, D. L. & Tong, Y. X. (2011). Electrochemical deposition of Eu³⁺-doped CeO₂ nanobelts with enhanced optical properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(2), 351-356.
- [31] Hessien, M., Da'na, E. & Taha, A. (2021). Phytoextract assisted hydrothermal synthesis of ZnO–NiO nanocomposites using neem leaves extract. *Ceramics International*, 47(1), 811-816.
- [32] Singh, N. & Haque, F. Z. (2016). Synthesis of zinc oxide nanoparticles with different pH by aqueous solution growth technique. *Optics*, 127(1), 174-177.
- [33] Zhu, Z., Tang, S., Yuan, J., Qin, X., Deng, Y., Qu, R. & Haarberg, G. M. (2016). Effects of various binders on supercapacitor performances. *International Journal of Electrochemistry Science*, 11, 8270-8279.
- [34] Gomathisankar, P., Hachisuka, K., Katsumata, H., Suzuki, T., Funasaka, K. & Kaneco, S. (2013). Photocatalytic hydrogen production from aqueous Na₂S + Na₂SO₃ solution with B-Doped ZnO. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 1, 982-988.
- [35] Hurma, T. (2019). Effect of boron doping concentration on structural optical electrical properties of nanostructured ZnO films. *Journal of Molecular Structure*, 1189, 1-7.
- [36] Senol, S. D., Ozturk, O. & Terzioğlu, C. (2015). Effect of boron doping on the structural, optical and electrical properties of ZnO nanoparticles produced by the hydrothermal method. *Ceramics International*, 41, 11194-11201.
- [37] Prakash, D. & Manivannan, S. (2021) Unusual battery type pseudocapacitive behaviour of graphene oxynitride electrode: High energy solid-state asymmetric supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 854, 156853-156863.
- [38] Ali, A., Ammar, M., Ali, M., Yahya, Z., Javaid, M. Y., Hassane, S. & Ahmed, T. (2019). Mo-doped ZnO nanoflakes on Ni-foam for asymmetric supercapacitor applications. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 9, 27432-27438.
- [39] Zhang, L. L., Zhou, R. & Zhao, X. S. (2010). Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 5983-5992.
- [40] Moghadam, M. T. T. & Seifi, M. (2022). Fabrication and investigation of ZnO-CNT@Fe₃O₄/NF as supercapacitor electrode by using a novel preparation method of CNT. *Diamond & Related Materials*, 125, 108962-108971.



BOR DERGISI

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Siçanlarda borik asit, kalsiyum fruktoborat ve potasyum bor sitratın kemik sağlığı ve sistemik inflamatuvar belirteçler üzerine etkisi

Sevgi Karabulut Uzunçakmak ^{1,*}

¹Bayburt Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Bayburt, 69000, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 8 Temmuz 2022

Kabul 12 Şubat 2023

Online 31 Mart 2023

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1142574

Anahtar kelimeler:

Borik asit

Kalsiyum fruktoborat

Osteokalsin

Osteopontin

Potasyum bor sitrat

ÖZET

Bu çalışmanın amacı bor çeşitlerinin kemik sağlığı üzerine etkilerini incelemektir. Bu amaçla, yirmi dört adet wistar siçan kullanılmıştır. Hayvanlar kontrol grubu ve bor çeşitlerini uygulandığı gruplar olmak üzere dört gruba ayrılmıştır. Üç gruba üç hafta boyunca oral olarak gavaj ile 3 mg/kg borik asit (BA), kalsiyum fruktoborat (CaFB) ve potasyum bor sitrat (KBCi) verilmiştir. Hayvanların serum ve kemik dokularında TNF- α , IL-1- β , total antioksidan seviyesi (TAS), total oksidan seviyesi (TOS), osteopontin ve osteokalsin düzeyleri ELISA yöntemi ile ölçülmüştür. Kontrol grubu ve bor bileşiklerinin uygulandığı siçan gruplarından elde edilen serum örneklerinde ve kemik dokularında TNF- α , IL-1- β ve TOS düzeyleri ve serum osteopontin ve osteokalsin seviyeleri için gruplar arası anlamlı bir farklılık görülmemiştir ($p>0,05$). Serum TAS seviyesi, kontrol grubu ve BA, CaFB ve KBCi uygulanan gruplar karşılaştırıldığında bor bileşiklerinin uygulandığı gruplarda anlamlı bir yükselme göstermiştir ($p<0,0001$). Kemik TAS düzeyi de bor çeşitlerinin uygulandığı gruplarda nispeten yüksek bulunmuştur ($p=0,0005$). Kemik doku osteopontin ve osteokalsin değerleri BA, CaFB, KBCi uygulanmasıyla artmıştır ($p<0,0001$). BA, CaFB ve KBCi'nin kemik sağlığı üzerine etkileri bu çalışmayla ilk kez karşılaştırılmıştır. Bu çalışma, kemik sağlığını geliştirmek, kemik hastalıklarının önlenmesini sağlamak ya da çeşitli etkenlerle artan stres ile baş edebilmek için BA, CaFB ve KBCi gibi bor çeşitlerinin ilerleyen zamanlarda daha yaygın kullanılabilmesi adına gerçekleştirilecek daha kapsamlı çalışmalar için bir ön çalışma olarak umut vericidir.

Effect of boric acid, calcium fructoborate and potassium boron citrate on bone health and systemic inflammatory markers in rats

ARTICLE INFO

Article History:

Received July 8, 2022

Accepted February 12, 2023

Available online March 31, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1142574

Keywords:

Boric acid

Calcium fructoborate

Osteocalcin

Osteopontin

Potassium boron citrate

ABSTRACT

The aim of this study was to examine the effects of boron compounds on bone health. For this purpose, twenty-four Wistar rats were used. The animals were divided into four groups the control group and the groups to which boron varieties were administered. Three groups were given 3 mg/kg boric acid (BA), calcium fructoborate (CaFB), and potassium boron citrate (KBCi) orally by gavage for three weeks. TNF- α , IL-1- β , total antioxidant level (TAS), total oxidant level (TOS), osteopontin, and osteocalcin levels were measured in serum and bone tissues of animals by ELISA method. There was no significant difference between the groups for TNF- α , IL-1- β and TOS levels, and serum osteopontin and osteocalcin levels in the serum samples and bone tissues obtained from the control group and rat groups to which boron compounds were administered ($p>0,05$). When the serum TAS level was compared to the control group and BA, CaFB, and KBCi applied groups, it showed a significant increase in the groups to which boron compounds were administered ($p<0,0001$). Bone TAS level was also found to be relatively high in the groups treated with boron varieties ($p=0,0005$). Bone tissue osteopontin and osteocalcin values increased with the application of BA, CaFB, and KBCi ($p<0,0001$). The effects of BA, CaFB, and KBCi on bone health have been compared in this study. This study is promising as a preliminary study for more comprehensive studies to be carried out in order to use boron compounds such as BA, CaFB, and KBCi more widely in the future in order to improve bone health, and prevent bone diseases or cope with increased stress due to various factors.

1. Giriş (Introduction)

Bor, doğada bulunan eser elementlerden biridir. Bor, doğada boraks, borik asit, kolemanit, üleksit ve borat formlarında bulunur. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kabul edilen günlük bor alımı havadan 0,44

μg , içilen sudan 0,2-0,6 mg ve beslenme ile 1,2 mg'dır [1]. Türkiye'deki bor zengini bölgelerde günlük bor alımı 6,77 mg olarak tespit edilmiştir [2].

Bor, kemik metabolizmasında birden fazla sürecin içerisinde bulunmaktadır. Kemik metabolizmasında

*Corresponding author: skarabulut@bayburt.edu.tr

etkili rollere sahip olan kalsiyum, magnezyum ve D vitamini ile etkileşime girmektedir [3]. Bor, kemik hücre proliferasyonunu, sağ kalımı, mRNA ekspresyonunu ve mineralizasyonu arttırarak kemik sağlığını korumaktadır [4]. Bor, kalsiyumun kemik, eklem ve kıkırdak geçişini sağlaması sebebiyle artrit tedavisini etkili bir şekilde gerçekleştirmektedir. Ayrıca, testosteron ve östrojen gibi çeşitli hormonları da etkileyebilmektedir [3].

Bor alan artritlik bireylerde, kişisel kısıtlı hareket ölçümlerinde, ağrı kesici ihtiyacı ve eklem şişmesi gibi durumlar için önemli ilerlemeler bildirilmiştir [5]. Bor, çeşitli immün yollar aracılığıyla anti-inflamatuvar aktör olarak rol oynamakta ve immün cevap oluşturmaktadır. Bor, lökositler tarafından üretilen serin proteazları inhibe edebilir, lökotrien üretimini baskılayabilir, oksidatif stresi azaltabilir, hücre aktivitesini ve antikor konsantrasyonunu düzenleyebilir [6]. Yapılan çalışmalar düşük doz diyet bor alımının oluşabilecek enfeksiyonlarda koruyucu etkiye sahip olduğunu göstermiştir [7].

Borik asit (BA, H_3BO_3), borun en yaygın formudur [8] ve reaktif oksijen türlerinin üretimini inhibe edebildiği için vücudu oksidatif streten koruyucu role sahiptir [9]. BA, bor nitür, bor fosfat ve bor sitrat ve boraks gibi birçok bor bileşiğinin hazırlanmasında kullanılır [10]. Kalsiyum fruktoborat (CaFB, $Ca[(C_6H_{10}O_6)_2B]2 \cdot 4H_2O$), *in vitro* çalışmalarda da gösterildiği gibi bir süperoksit anyon temizleyici ve anti-inflamatuvar ajandır [5]. CaFB kalsiyum metabolizmasını, kemik ve yumuşak dokuların büyümesini ve gelişimini, antikor ve kolajen oluşumunu olumlu yönde etkilemektedir [6]. Borun kendisi kemik hücre proliferasyonunu indüklemekte [4] ve kalsiyumun kemik ve kıkırdak geçişini sağlamaktadır [3]. Kalsiyum ile bileşik oluşturması ise onun bu rolünü desteklemektedir. Diz artritinden muzdarip bireylerde CaFB alımının hastaların durumunu iyileştirdiği görülmüştür [7]. CaFB osteoporoz tedavisinde destekleyici bir tedavi olarak ve osteoporozun önlenmesinde ise takviye edici gıda olarak önerilmektedir [8]. Potasyum sitrat, kemik yoğunluğunu olumlu yönde etkileyen bir moleküldür ve yapılan çalışmalarda kemik mineral yoğunluğunu arttırdığı ve kemik kaybı belirteçlerini azalttığı gösterilmiştir [9, 10]. Bor sitrat kullanılan bir çalışmada ise bor sitratın sitokin üretimini azalttığı ve ayrıca klinik ve biyokimyasal parametreleri desteklediği gösterilmiştir [11].

Görüldüğü üzere bor bileşiklerinin kemik sağlığı üzerindeki etkileri literatürdeki pek çok çalışma tarafından defalarca vurgulanmıştır. BA, oksidatif stresi azaltıp kemik sağlığını desteklediği için bu çalışma için seçilmiştir [12, 13]. CaFB ile ilgili olarak literatürde bulunan çalışmalar onun kemik sağlığı üzerine olumlu etkilerini göstermektedir [7]. CaFB'in kalsiyum içermesi, onun kemik sağlığına olan etkisini desteklemektedir. KBCi ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Fakat içeriğinde bulunan potasyumun kemik sağlığını olumlu yönde etkilediği

de literatürde görülmektedir [9, 10]. Borun kendisinin ya da bor bileşiklerinin kemik sağlığı üzerindeki etkileri bilinmesine rağmen hangi bor bileşiğinin kemik sağlığı ve oksidatif stres belirteçleri üzerinde daha etkili olduğu net değildir.

Literatür taramaları ışığında bor bileşiklerinin kemik sağlığını olumlu yönde etkileyeceği, kemik belirteçlerini arttıracığı ve oksidatif stres belirteçlerini azaltacağı öngörülmektedir. Bu çalışmada bor bileşiklerinin içeriklerine göre kemik sağlığı parametreleri üzerinde farklı düzeyde etki gösterecekleri düşünülerek BA, CaFB ve KBCi seçilmiştir. Bu çalışma için 24 adet erkek wistar sıçan kullanılmıştır. Hayvanlara herhangi bir model uygulaması yapılmamıştır. Böylece sağlıklı bireylerin gıda takviyesi olarak kullanabildiği bor türevlerinin kemik sağlığını herhangi bir hastalık olmaksızın nasıl etkileyebileceği gözlemlenmiştir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Hayvanlar (Animals)

24 adet 175-250 g ağırlığa sahip erkek wistar albino sıçan Atatürk Üniversitesi Tıbbi Deneysel Uygulama ve Araştırma Merkezi (ATADEM) laboratuvarlarından temin edilmiştir. Hayvanlar rastgele 4 gruba ayrılmıştır. Laboratuvarında, oda sıcaklığında (25 ± 3 °C), sabit nemli ortamda (55 ± 5 %), gece gündüz periyodunda 3 hafta [14, 15] boyunca standart ticari sıçan besini (Bayramoğlu Yem, Erzurum, Türkiye) ile beslenmişlerdir. Besin ve suya ulaşım konusunda herhangi bir kısıtlama yapılmamıştır. Bu süre zarfında kontrol grubuna ek herhangi bir takviye verilmez iken 2. gruba, 3. gruba ve 4. gruba günlük 3mg/kg [16] olacak şekilde BA, CaFB ve KBCi oral olarak gavaj ile verilmiştir. BA, CaFB ve KBCi Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu (TENMAK)'tan temin edilmiştir. 3 bor çeşidi de 1 ml distile suda çözülmüştür. Hayvan ağırlıkları tartıldıktan sonra hayvan kilogram başına 3 mg olacak şekilde çözüldürülerek bor çeşitlerinin miktarı hesaplanmıştır. 1 ml distile su içerisinde belirlenen miktarlarda bor çeşitleri çözülmüştür. Çalışma için gerekli etik izin (protokol no:2022-7/111) Atatürk Üniversitesi Hayvan Deneyleleri Yerel Etik Kurulu'ndan (HADYEK) alınmıştır.

- Grup I (Kontrol): Bu gruptaki sıçanlara normal beslemenin dışında herhangi bir şey verilmemiştir.
- Grup II (BA): 3 hafta boyunca normal beslenmeye ek olarak 3 mg/kg BA verilmiştir.
- Grup III (CaFB): 3 hafta boyunca normal beslenmeye ek olarak 3 mg/kg CaFB verilmiştir.
- Grup IV (KBCi): 3 hafta boyunca normal beslenmeye ek olarak 3 mg/kg KBCi verilmiştir.

2.2. Örneklerin Hazırlanması (Preparation of Samples)

Bor çeşitlerinin uygulama sürecinin sonunda tüm hayvanlar sakrifiye edilmiştir. Hayvanlara ait kan ve femur örnekleri alınmıştır. Kan örnekleri serum elde etmek için 4000 rpm'de 10 dk santrifüj edilmiştir. Elde

edilen serum örnekleri bir sonraki analiz için -80°C 'de saklanmıştır. Femur örnekleri kemik dışındaki çevresel dokulardan temizlendikten sonra homojenizasyon aşamasına kadar -80°C 'de muhafaza edilmiştir. 100 mg femur örnekleri sıvı azot ile parçalandıktan sonra PBS ile TissueLyser II (Qiagen, Almanya) cihazında homojenize edilmesinin ardından 5000 g'de 5 dk santrifüj edilmiştir. Elde edilen süpernatant ile, ilgili moleküller ELISA yöntemi ile ölçülmüştür.

2.3. ELISA (ELISA)

Kan ve femur dokularından elde edilen serum ve süpernatant örnekleri ELISA için oda sıcaklığına getirilmiştir. İlgili protein ölçümleri BT-LAB'a (Wuhan, Çin) ait ELISA kitleri ile gerçekleştirilmiştir. Tüm kitler kullanılmadan önce oda sıcaklığına getirilmiştir. Serum ve süpernatantlarda tümör nekroz faktör (TNF)- α (E0764Ra), interlökin (IL)-1 β (E0119Ra), osteopontin (E0273Ra), osteokalsin (E0270Ra), total oksidan seviyesi (TOS)(E1512Ra), ve total antioksidan seviyesi (TAS)(E1710Ra) üretici firma talimatlarına uygun olarak ölçülmüştür. Ölçümler 450 nm'de Epoch Spectrophotometer System and Take3 Plate (BioTek, ABD) cihazında gerçekleştirilmiştir.

2.4. İstatiksel Analiz (Statistical Analysis)

Çalışmaya ait veriler için istatistiksel analiz GraphPad Prism (Version 5) ile yapılmıştır. Verilerin normal dağılıma uygunluğu Kolmogorov-Smirnov testi ile değerlendirilmiştir. Normal dağılılan verilerde gruplar arası farklılık için One-Way ANOVA kullanılırken Tukey testi post-hoc testi olarak kullanılmıştır. Normal dağılmayan verilerde gruplar arası farklılık Kruskal-Wallis ile değerlendirilmiş ve Dunn Testi post-hoc testi olarak kullanılmıştır. $p < 0,05$ istatistiksel olarak anlamlı olarak değerlendirilmiştir.

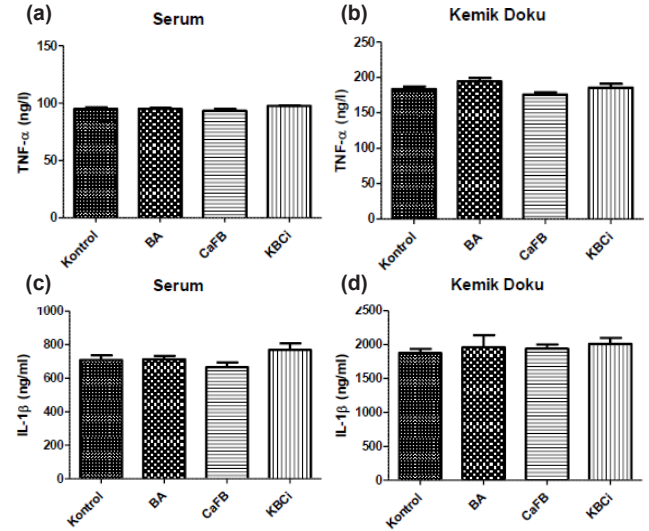
3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. Sonuçlar (Results)

3.1.1. Serum ve kemik dokuda TNF- α ve IL-1 β seviyeleri (TNF- α ve IL-1 β levels of serum and bone tissue)

Hayvanlara ait femur ve kandan elde edilen serum örneklerinde IL-1 β ve TNF- α düzeyleri ölçülmüştür. Kontrol grubu ve BA, CaFB, KBCi uygulanan hayvan grupları için ilgili değerler Şekil 1'de özetlenmiştir. Gruplar arası karşılaştırma yapıldığında BA, CaFB, KBCi verilen gruplarda kontrol grubuna nispeten serum IL-1 β düzeyleri BA uygulanan grupta değişmezken CaFB uygulanan grupta %6 oranında azalmış, KBCi uygulanan grupta ise %8 oranında artmıştır ($p > 0,05$). Kemik IL-1 β seviyesi ise BA, CaFB, KBCi uygulanan gruplarda kontrol grubuna kıyasla sırasıyla %5, %3, %7 seviyelerinde yükselmiştir ($p > 0,05$). Serum TNF- α değerleri kontrol grubu ile kıyaslandığında BA grubunda değişmemiştir, CaFB grubunda %2'lik bir azalma, KBCi grubunda ise %3'lük bir artış göstermiştir ($p > 0,05$). Kemik TNF- α seviyeleri de BA, CaFB ve

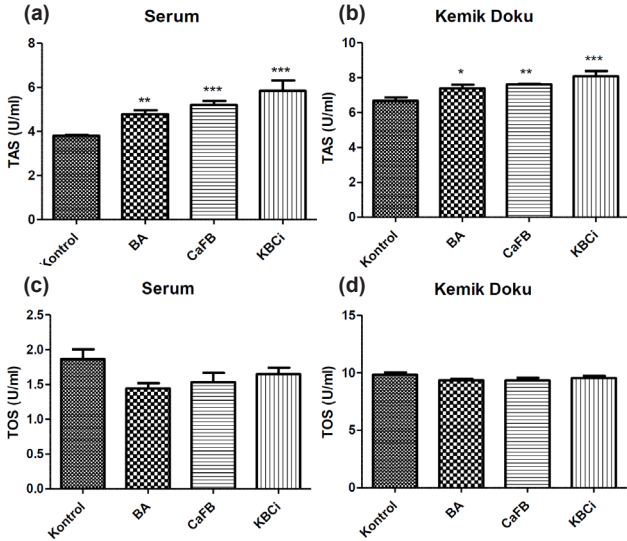
KBCi uygulamaları sonrasında anlamlı bir farklılık göstermemekle birlikte sırasıyla gruplarda %6'lık artış, %4'lük azalış ve %1'lik bir artış gözlemlenmiştir ($p > 0,05$). BA, CaFB ve KBCi serum ve kemik dokuda IL-1 β ve TNF- α seviyelerini farklı düzeyde etkilemiş olsa da anlamlı bir değişikliğe sebep olmamıştır ($p > 0,05$).



Şekil 1. Bor çeşitlerinin kemik dokusu ve serum IL-1 β ve TNF- α seviyeleri üzerine etkileri A) Serum TNF- α seviyesi, B) Kemik dokusu TNF- α seviyesi, C) Serum IL-1 β seviyesi, D) Kemik dokusu IL-1 β seviyesi. (Effects of boron derivatives on bone tissue and serum IL-1 β and TNF- α levels A) Serum TNF- α level, B) Bone tissue TNF- α level, C) Serum IL-1 β level, D) Bone tissue IL-1 β level.).

3.1.2. Serum ve kemik dokuda TAS ve TOS değerleri (Total antioxidant status (TAS) and total oxidant status (TOS) in serum and bone tissue)

Kontrol grubunda, BA, CaFB ve KBCi uygulanan gruplarda hem kemik dokuda hem de serumda TAS ve TOS değerleri ölçülmüştür. Gruplara ait TAS ve TOS değerleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekil 2a'da görüldüğü gibi serum TAS değerleri gruplar arasında farklılık göstermiştir ($p < 0,0001$). BA, CaFB ve KBCi uygulanan gruplarda kontrol grubuna nispeten serum TAS değerlerinin sırasıyla %10, %14, %21 oranında yükseldiği görülmüştür. Gruplar arasında en yüksek değer KBCi uygulanan grupta görülmüştür. Şekil 2b'de gösterildiği üzere kemik TAS değerleri de gruplar arasında anlamlı düzeyde farklı ölçülmüştür ($p = 0,0005$). Kemik TAS değerleri kontrol grubuna nispeten BA, CaFB ve KBCi uygulanan gruplarda sırasıyla %26, %37, %54'lük bir artış göstermiştir. KBCi, kemik dokuda TAS değerini en çok yükselten bor çeşidi olarak tespit edilmiştir ($p < 0,0001$). Şekil 2c ve Şekil 2d'de özetlenen TOS değerleri incelendiğinde kontrol grubuna nispeten BA, CaFB ve KBCi uygulanan gruplarda serumda sırasıyla %23, %18, %12, kemik dokuda ise sırasıyla %5, %5 ve %3'lük bir azalma görülmüştür ($p > 0,05$).

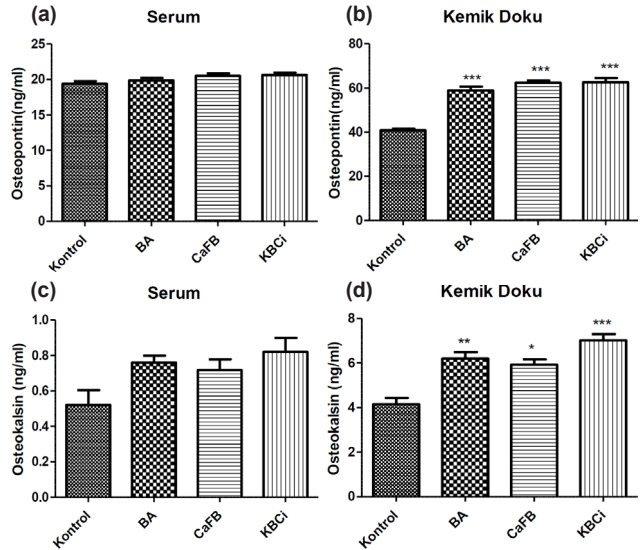


Şekil 2. Serum ve kemik doku TAS ve TOS seviyeleri. *Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında anlamlı seviyede fark oluşturmaktadır (* $p < 0,05$, ** $p < 0,001$, *** $p < 0,0001$). a) Serum TAS değeri, b) Kemik doku TAS değeri, c) Serum TOS değeri, d) Kemik doku TOS değeri (Serum and bone tissue TAS and TOS levels. *It creates a significant difference compared to the control group (* $p < 0,05$, ** $p < 0,001$, *** $p < 0,0001$). a) Serum TAS value, b) Bone tissue TAS value, c) Serum TOS value, d) Bone tissue TOS value).

3.1.3. Serum ve kemik dokuda osteopontin ve osteokalsin seviyeleri (Osteopontin and osteocalcin levels of serum and bone tissues)

Osteopontin ve osteokalsin kemik doku ile doğrudan ilişkili biyobelirteçlerdir. Bor çeşitlerinin serum ve kemik dokuda osteopontin ve osteokalsin üzerine etkileri Şekil 3'te gösterilmiştir. Serum osteopontin değerleri kontrol grubuna nispeten BA uygulandığında %2, CaFB uygulandığında %6, KBCi uygulandığında %6 oranında yükselme eğilimi göstermiş olsada, bu yükselme istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır ($p > 0,05$). Kemik osteopontin değerleri ise gruplar arasında anlamlı bir farklılık göstermiştir ($p < 0,0001$). Kemik osteopontin değerleri incelendiğinde BA, CaFB ve KBCi uygulanan gruplarda kontrol grubuna kıyasla sırasıyla %44, %53 ve %53 oranında yükselmiştir. Özellikle KBCi'nin kemik dokuda diğer bor çeşitlerine nispeten daha yüksek bir etki gösterdiği görülmektedir.

Serum osteokalsin değerleri BA uygulanan grupta %46, CaFB uygulanan grupta %37, KBCi uygulanan grupta %57 düzeyinde yükselme eğilimi göstermiş olsa bile gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p > 0,05$). Kemik osteokalsin değerlerinde ise gruplar arasında anlamlı bir farklılık tespit edilmiştir ($p < 0,0001$). Kemik osteokalsin seviyeleri kontrol grubuna nispeten BA, CaFB ve KBCi uygulanan gruplarda sırasıyla %49, %43, %69 oranında artmıştır. Özellikle BA ve KBCi uygulaması kemik osteokalsin düzeyini CaFB'a nispeten daha fazla yükseltmiştir. KBCi, hem osteopontin hem de osteokalsin değerlerini en çok yükselten bor çeşidi olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3. Serum ve kemik doku osteopontin ve osteokalsin değerleri, *Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında anlamlı seviyede fark oluşturmaktadır (* $p < 0,05$, ** $p < 0,001$, *** $p < 0,0001$). a) Serum osteopontin seviyesi, b) Kemik doku osteopontin seviyesi, c) Serum osteokalsin seviyesi, d) Kemik doku osteokalsin seviyesi (Serum and bone tissue osteopontin and osteocalcin values. *Compared to the control group, there is a significant difference (* $p < 0,05$, ** $p < 0,001$, *** $p < 0,0001$). a) Serum osteopontin level, b) Bone tissue osteopontin level, c) Serum osteocalcin level, d) Bone tissue osteocalcin level).

3.2. Tartışma (Discussion)

Epidemiyolojik çalışmalara göre günlük 3 mg altında bor alımı insan sağlığı için faydalı bulunmuştur [17]. Günlük maruz kalınan bor miktarı yaşanan bölgeye göre değişmektedir. Bor, hüresel ya da sistemik olarak birçok sürecin içerisinde rol alabilmekte ve metabolik değişikliklere yön verebilmektedir. İnflamatuvar cevaplarda, oksidatif strese ve kemik sağlığı üzerinde rol oynayabilen borun etkisi henüz netleştirilebilmiş değildir. Kemikteki bor konsantrasyonu, kemik metabolizması, mineralizasyonu ve rejenerasyonu için uygun olabilecek tüketilen element miktarına bağlıdır [18]. Borun eksikliği hayvanlarda büyüme geriliğine ve anormal kemik gelişimine neden olmaktadır [3]. Uygun kemik gelişimi için belli dozlarda bor alınması gerekmektedir [4]. Bu çalışma ile sıçanlarda günlük oral olarak verilen bor çeşitlerinin sitokin değerleri, antioksidan ve oksidan seviyeleri ve kemik belirteçleri olan osteopontin ve osteokalsin seviyeleri üzerinde bir etkiye sahip olup olmadığı ve farklı bor çeşitlerinin etkinlik düzeyleri incelenmiştir.

Güzel ve ark. yaptıkları çalışmada, histopatolojik ve mikrobiyolojik analizler kullanarak, lokal ya da sistemik BA uygulamalarının kemik hastalıklarının iyileşmesini olumlu yönde etkilediğini göstermiştir [19]. Osteomiyelit modelinde artan TNF- α ve IL-6 seviyelerinin, uygulanan lokal ve oral BA uygulamasıyla da azaldığı gözlemlenmiştir [19]. Başaran ve ark., yaptıkları çalışmada bora doğal yollarla maruz kalan bireylerin serumlarında oksidatif stres ve inflamasyon parametrelerini araştırmışlardır. Superoksit dismutaz

(SOD), katalaz (CAT), glutatyon peroksidaz (GSH-Px), glutatyon redüktaz (GR) enzim aktiviteleri, malondialdehit (MDA), GSH, 8-hydroxy-2'-deoxy-guanosine (8-OH-dG) seviyeleri, IL-1ra, IL-6, IL-8, nükleer faktör kappa B (NF- κ B) seviyeleri incelenmiştir. Bireyler, kanlarındaki BA miktarlarına göre düşük, orta ve yüksek olarak gruplandırılmışlardır. Gruplar arasında oksidatif stres ve inflamasyon açısından anlamlı bir farklılığa rastlanmadığı rapor edilmiştir [20]. Naghii ve ark. yaptıkları çalışmada sağlıklı bireylere bir günlük ve haftalık takviye edici besin olarak verilen borun (sodyum tetra borat) IL-6, TNF- α ve yüksek duyarlı CRP (hsCRP) seviyelerini düşürdüğünü gözlemlemişlerdir [21]. Acaroz ve ark. yaptıkları çalışmada akrilamid verilen sıçanlarda yükselen TNF- α , IL-1 β ve oksidatif stresin farklı dozlarda uygulanan BA ile azaldığı gözlemlenmiştir [22]. Jin ve ark. sıçanlarda içme suyuna ekledikleri farklı dozlardaki borun sıçan timusunda sitokin ekspresyonunu, antioksidan fonksiyonunu nasıl değiştirdiğini gözlemlemişlerdir. Uygulanan 10 ve 20 mg/L (1,5 ve 3 mg/kg) borun IL-1 β , IFN- γ , IL-4 seviyelerini, GSH-Px içeriğini, SOD ve total antioksidan aktivite (T-OAC) değerlerini doza bağımlı olarak arttırdığını, MDA içeriğini, TNF- α seviyesini de yine doza bağımlı olarak düşürdüğünü göstermişlerdir. Uygulanan dozlar arasında 3 mg/kg'lık dozun 1,5 mg/kg'lık doza nispeten ve diğer uygulanan dozlara nispeten sitokin ekspresyonunda, oksidatif stres belirteçlerinde daha etkili değişimlere sebep olduğu görülmüştür [16]. Bu çalışmada farklı doz miktarları değil çalışmanın amacına uygun olarak sabit bir doz uygulaması yapılmıştır. Serum ve kemik dokuda TNF- α ve IL-1 β , TAS ve TOS değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar serum ve kemik TNF- α ve IL-1 β değerlerinde görülen azalmanın istatistiksel olarak anlamlı olmadığını göstermiştir. Hastalık modellerinde daha belirgin bir etkiye sahip olan bor bileşiklerinin sağlıklı hayvanlarda TNF- α ve IL-1 β açısından anlamlı bir değişiklik oluşturmadığı görülmüştür. Sitokinler bir bağışıklık uyarısına tepki olarak *de novo* üretilirler, depolanmazlar, kısa zaman aralıklarında hareket ederler. Bu çalışmada herhangi bir hastalık modeli oluşturulmadığı için kontrol grubuna nispeten bu pro-inflamatuvar sitokinlerde bor uygulanan gruplarda anlamlı bir değişiklik oluşmamıştır. Serum ve kemik dokuda bor uygulanan gruplarda TAS değerleri anlamlı düzeyde farklılık göstermiştir. Bor çeşitlerinin TAS üzerindeki yükseltici etkisi herhangi bir hastalık varlığında ya da yokluğunda antioksidan molekülerinin yapımını desteklediğini göstermesi adına kıymetlidir. Serum ve kemik dokuda TOS seviyelerinin değişmemesi bor çeşitlerinin oksidan üretimini desteklemediğini ya da sebep olmadığını göstermesi de güvenli bir şekilde kullanılabileceğine dair bir işarettir.

Bor bileşikleri, kemik oluşum hızını artırarak ve kemik yıkımını azaltarak kemiğin gücünü ve sertliğini artırır. Bor eksikliği, kemik oluşumunu ve kemik kütlelerinin korunmasını olumsuz etkiler ve osteoporozun nedenlerinden biri olarak kabul edilir [8]. Kolajenimsi

olmayan proteinler, kemik hücre dışı matriksinin integral bileşenleridir ve çoklu rollere sahiptirler. Osteokalsin ve osteopontin majör kolajenimsi olmayan proteinlerdendir ve kemik üzerinde biyolojik ve mekanik fonksiyonlara sahiptir [23]. Osteokalsin, osteoblastlar tarafından üretilir ve kemik yapımının hassas bir belirteçidir. Osteokalsin, kemik hücre dışı matriksi ile kombine haldedir ve az bir miktarı kan dolaşımına karışır [24]. Osteopontin, kemiğin yeniden modellenmesinde rol alır ve kemik rezorbsiyonunu stimüle eder [25, 26]. Hakkı ve ark. yaptıkları çalışmada BA uygulanan MC3T3-E1 hücrelerinde artan osteoblastik aktivitenin göstergesi olarak osteopontin ve osteokalsin ekspresyonlarındaki artışı göstermişlerdir [4]. Hücrelere uygulanan 0,1, 1, 10 ve 100 ng/ml BA, kemiklere özgü protein ekspresyonlarını da arttırmıştır [4]. Boyacıoğlu ve ark., doğal yollarla bora maruz kalan postmenopozal kadınlar ile yaptıkları çalışmada bora maruz kalan kadınların serumlarında osteokalsin düzeyini bora maruz kalmayan kontrol grubuna nispeten daha yüksek bulmuştur [27]. Normal seviyenin üzerinde alınan bor, toksik etkilere sahip olsa da kemik mineral kompozisyonunu olumsuz yönde etkilememektedir. Örneğin, diyetle 500mg/kg bor (ortoborik asit) ile beslenen sıçanlarda kilo kaybı, femur magnezyum ve çinko düzeylerinde azalma olsa da femur kalsiyum ve fosfor düzeylerinde ve tibia kemik yoğunluğunda anlamlı değişiklik tespit edilmemiştir [28]. Zhu ve ark., Afrika deve kuşu yavruları ile yaptıkları çalışmada hayvanların günlük içme sularına farklı dozlarda BA ekleyip kemik oluşumu üzerine etkilerini incelemişlerdir. 40-160 mg/l uygulanan borun kemik gelişimini arttırdığı ve kemik belirteçlerinin ekspresyonunu değiştirdiğini göstermişlerdir. Ayrıca 80 mg/l den daha yüksek doz uygulamalarının osteokalsin düzeyini düşürdüğü görülmüştür [29]. Liu ve ark., dökülmüş süt dişlerinden elde ettikleri kök hücrelere uyguladıkları bor bileşiklerinin (magnezyum borat, çinko borat ve borik asit) osteoblastik farklılaşmayı arttırdığını ve farklılaşan hücrelerde osteopontin, osteokalsin ve çeşitli kemik proteinlerinin varlığını göstermişlerdir [30]. Ying ve ark., kemik iliği stromal hücrelerine uyguladıkları borun hücre farklılaşması üzerine etkilerini incelediklerinde 10 ve 100 ng/ml uygulanan BA'nın osteokalsin ve çeşitli kemik ilişkili proteinlerin ekspresyonunu arttırdığını göstermişlerdir [31]. Bu çalışmada, günlük 3 mg/kg olarak uygulanan BA, CaFB ve KBCi'nin kemik osteopontin ve osteokalsin düzeylerini anlamlı bir şekilde yükselttiği gözlemlenmiştir. Özellikle KBCi kemik belirteçlerini diğer bor uygulanan gruplara nispeten daha fazla yükseltmiştir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bor, insan vücudunda çok sayıda mekanizmanın bir parçası olarak rol oynamakta ve özellikle belli dozlarda faydalı etkiler göstermektedir. Bu çalışmada bor bileşiklerinin sitokinler, oksidatif stres belirteçleri ve kemik sağlığı belirteçleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın hipotezi borun ya da bor bileşiklerinin

sitokin üretimini, oksidatif stresi ve kemik sağlığını farklı düzeylerde etkilemeleri olarak kurulmuştur. Çalışma sonucunda ise sitokin düzeylerinin bor bileşiklerinin uygulanmasıyla değişmediği, CaFB ve KBCi'in ise BA'e nispeten oksidatif stres ve kemik sağlığı belirteçlerini farklı düzeylerde etkilediği görülmüştür. Çalışmada proinflatuar sitokinleri indükleyici herhangi bir ajan kullanılmamıştır ve dolayısıyla bor bileşiklerinin proinflatuar sitokinler üzerinde anlamlı bir farklılık oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum borun, stresin hücreler üzerindeki olumsuz etkilerini kısıtlamak adına takviye edici gıda olarak kullanmasını da anlamlı kılmaktadır. CaFB ve KBCi'in BA'ten daha etkin bir şekilde TAS düzeyini yükseltmesi bor bileşiklerinin içeriğinin de oksidatif stres parametreleri üzerinde farklı düzeylerde etkili olabileceğini göstermiştir. Çalışmanın sonucunda CaFB ve KBCi'in kemik belirteçlerini BA'e nispeten daha fazla yükselttiği gözlemlenmiştir. KBCi ile ilgili daha önce yapılmış çalışma olmaması bu molekülün etkilerinin ortaya çıkarılması açısından çalışmanın güçlü yanını ortaya koymaktadır. Bu çalışmada bor bileşikleri uygulanan hayvanlara ait serum ve kemik dokularda elementel bor düzeyinin ölçülmemiş olması bu çalışmanın bir kısıtlılığı olarak görülmektedir. Bu çalışma, BA, CaFB ve KBCi'in etkilerini belli parametreler aracılığıyla kıyaslayan öncü bir çalışmadır ve farklı bor bileşiklerinin kemik sağlığı üzerinde farklı derecelerde etkinlik gösterebileceğini ortaya koymaktadır.

Kaynaklar (References)

- [1] World Health Organization & International Programme on Chemical Safety. (1998). *Boron*. World Health Organization. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/42046>.
- [2] Boyacioglu, O., S., Korkmaz, M., Kahraman, E., Yildirim, H., Bora, S., Ataman, O. Y. (2017). Biological effects of tolerable level chronic boron intake on transcription factors. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 39, 30-35.
- [3] Devirian, T. A., & Volpe, S. L. (2003). The physiological effects of dietary boron. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43(2), 219-231.
- [4] Hakki, S. S., Bozkurt, B. S., & Hakki, E. E. (2010). Boron regulates mineralized tissue-associated proteins in osteoblasts (MC3T3-E1). *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 24(4), 243-250.
- [5] Hunter, J. M., Nemzer, B. V., Rangavajla, N., Bitá, A., Rogoveanu, O. C., Neamtu, J., ... & Mogoşanu, G. D. (2019). The fructoborates: Part of a family of naturally occurring sugar-borate complexes-biochemistry, physiology, and impact on human health: A review. *Biological Trace Element Research*, 188(1), 11-25.
- [6] Donoiu, I., Militaru, C., Obleagă, O., Hunter, J. M., Neamtu, J., Biță, A., ... & Rogoveanu, O.C. (2018). Effects of boron-containing compounds on cardiovascular disease risk factors-A review. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 50,47-56.
- [7] Reyes-Izquierdo, T., Nemzer, B., Gonzalez, A. E., Zhou, Q., Argumedo, R., Shu, C., & Pietrkowski, Z. B. (2012). Short-term intake of calcium fructoborate improves WOMAC and McGill scores and beneficially modulates biomarkers associated with knee osteoarthritis: A pilot clinical double-blinded placebo-controlled study. *American Journal of Biomedical Science*, 4(2),111-122.
- [8] Miljkovic, D., Scorei, R. I., Cimpoiaşu, V. M., Scorei, I. D. (2009). Calcium fructoborate: plant-based dietary boron for human nutrition. *Journal of Dietary Supplements*, 6(3), 211-226.
- [9] Jehle, S., Hulter, H. N., & Krapf, R. (2013). Effect of potassium citrate on bone density, microarchitecture, and fracture risk in healthy older adults without osteoporosis: Aa randomized controlled trial. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 98(1), 207-217.
- [10] Granchi, D., Caudarella, R., Ripamonti, C., Spinnato, P., Bazzocchi, A., Massa, A., & Baldini, N. (2018). Potassium citrate supplementation decreases the biochemical markers of bone loss in a group of osteopenic women: The results of a randomized, double-blind, placebo-controlled pilot study. *Nutrients*, 10(9), 1293.
- [11] Akbari, N., Ostadrahimi, A., Tutunchi, H., Pourmoradian, S., Farrin, N., Najafipour, F., ... & Mobasseri, M. (2022). Possible therapeutic effects of boron citrate and oleoylethanolamide supplementation in patients with COVID-19: A pilot randomized, double-blind, clinical trial. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 71, 126945.
- [12] Ince, S., Kucukkurt, I., Demirel, H. H., Acaroz, D. A., Akbel, E., & Cigerci, I. H. (2014). Protective effects of boron on cyclophosphamide induced lipid peroxidation and genotoxicity in rats. *Chemosphere*, 108, 197-204.
- [13] Shalehin, N., Hosoya, A., Takebe, H., Hasan, M. R., & Irie, K. (2020). Boric acid inhibits alveolar bone loss in rat experimental periodontitis through diminished bone resorption and enhanced osteoblast formation. *Journal of Dental Sciences*,15(4), 437-444.
- [14] Gorustovich, A. A., Steimetz, T., Nielsen, F. H., Guglielmotti, M. B. (2008). Histomorphometric study of alveolar bone healing in rats fed a boron-deficient diet. *The Anatomical Record: Advances in Integrative Anatomy and Evolutionary Biology*, 291(4), 441-447.
- [15] Al-Hamed, F. S., Abu-Nada, L., Rodan, R., Sarrigiannidis, S., Ramirez-Garcialuna, J. L., Moussa, H., ... & Tamimi, F. (2021). Differences in platelet-rich plasma composition influence bone healing. *Journal of Clinical Periodontology*, 48(2), 1613-1623.
- [16] Jin, E., Ren, M., Liu, W., Liang, S., Hu, Q., Gu, Y., & Li S. (2017). Effect of boron on thymic cytokine expression, hormone secretion, antioxidant functions, cell proliferation, and apoptosis potential via the extracellular signal-regulated kinases 1 and 2 signaling pathway. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(51), 11280-11291.
- [17] Nielsen, F. H. (2014). Update on human health effects of boron. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 28(4), 383-387.
- [18] Chapin, R. E., Ku, W. W., Kenney, M. A., & McCoy, H. (1998). The effects of dietary boric acid on bone strength in rats. *Biological Trace Element Research*, 66(1), 395-399.
- [19] Güzel, Y., Golge, U. H., Goksel, F., Vural, A., Akcay, M.,

- Elmas, S., ... & Unver, A. (2016). The efficacy of boric acid used to treat experimental osteomyelitis caused by methicillin-resistant staphylococcus aureus: an in vivo study. *Biological Trace Element Research*, 173(2), 384-389.
- [20] Başaran, N., Duydu, Y., Bacanlı, M., Anlar, H. G., Aydın Dilsiz, S., Üstündağ, A., ... & Bolt, H. M. (2020). Evaluation of oxidative stress and immune parameters of boron exposed males and females. *Food and Chemical Toxicology*, 142, 111488.
- [21] Naghii, M. R., Mofid, M., Asgari, A. R., Hedayati, M., Daneshpour, M. S. (2011). Comparative effects of daily and weekly boron supplementation on plasma steroid hormones and proinflammatory cytokines. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 25(1), 54-58.
- [22] Acaroz, U., Ince, S., Arslan-Acaroz, D., Gurler, Z., Kucukkurt, I., Demirel, H.H., ... & Zhu, K. (2018). The ameliorative effects of boron against acrylamide-induced oxidative stress, inflammatory response, and metabolic changes in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 118, 745-752.
- [23] Olszta, M. J., Cheng, X., Jee, S. S., Kumar, R., Kim .Y., Kaufman, M. J., ... & Gower L. B. (2007). Bone structure and formation: A new perspective. *Materials Science & Engineering R: Reports*, 58(3-5), 77-116.
- [24] Oh, S. B., Lee, W. Y, Nam, H. K, Rhie, Y. J., & Lee, K. H. (2019). Serum osteocalcin levels in overweight children. *Annals of Pediatric Endocrinology & Metabolism*, 24(2), 104-107.
- [25] El-Tawab, S. S., Saba, E. K. A., Elweshahi, H. M. T., & Ashry, M. H. (2016). Knowledge of osteoporosis among women in Alexandria (Egypt): A community based survey. *The Egyptian Rheumatologist*, 38(3), 22-231.
- [26] De Fusco, C., Messina, A., Monda, V., Viggiano, V., Moscatelli, F., Valenzano, A., ... & Messina, G. (2017). Osteopontin: Relation between adipose tissue and bone homeostasis. *Stem Cells International*, 2017, 1-6.
- [27] Boyacioglu, O., Orenay-Boyacioglu, S., Yildirim, H., & Korkmaz, M. (2018). Boron intake, osteocalcin polymorphism and serum level in postmenopausal osteoporosis. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 48, 52-56.
- [28] Seaborn, C. D., Nielsen, F. H. (1994). Boron and silicon: Effects on growth, plasma lipids, urinary cyclic amp and bone and brain mineral composition of male rats. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13(6), 941-947.
- [29] Zhu, D., Ansari, A.R., Xiao, K., Wang, W., Wang, L., Qiu, W., ... & Peng, K. (2021). Boron supplementation promotes osteogenesis of tibia by regulating the bone morphogenetic protein-2 expression in african ostrich chicks. *Biological Trace Element Research*, 199(4), 1544-1555.
- [30] Liu, Y. J., Su, W. T., Chen, P. -H. (2018). Magnesium and zinc borate enhance osteoblastic differentiation of stem cells from human exfoliated deciduous teeth in vitro. *Journal of Biomaterials Applications*, 32(6), 765-774.
- [31] Ying, X., Cheng, S., Wang, W., Lin, Z., Chen, Q., Zhang, W., Kou, D., ... & Lu C. Z. (2011). Effect of boron on osteogenic differentiation of human bone marrow stromal cells. *Biological Trace Element Research*, 144(1-3), 306-315.



Influence of boron bearing fillers on flame retardancy properties of huntite hydromagnesite filled ductile PLA biocomposites

Aysegül Erdem^{1,*}, Mehmet Doğan²

¹Erciyes University, Department of Textile Engineering, Kayseri, 38039, Türkiye

ARTICLE INFO

Article history:

Received June 25, 2022

Accepted February 23, 2023

Available online March 31, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1135702

Keywords:

Boron oxide

Colemanite

Flammability

Huntite hydromagnesite

Polylactic acid

ABSTRACT

In this work, the flame retardancy influences of colemanite and boron oxide are investigated in huntite-hydromagnesite (HH) containing plasticized poly (lactic acid) (PLA) biocomposites. The composites are characterized using limiting oxygen index (LOI), horizontal (UL 94 HB) and vertical (UL-94 V) burning tests, mass loss calorimeter (MLC), and thermogravimetric analysis (TGA). The addition of colemanite causes enhanced fire retardancy performance with higher UL-94 V rating and LOI value and lower peak heat release rate (pHRR) value. V0 rating and the highest LOI value are observed with the addition 1 wt% colemanite. The samples get V1 rating for the loading amount of 3 and 5 wt% colemanite. When the concentration of colemanite reaches to 5 wt%, pHRR and average heat release rate (avHRR) values are lower than those of the reference sample. Addition of boron oxide causes improvement in LOI value. The highest LOI value (33.2) is observed in 5 and 10 wt% boron oxide containing samples.

1. Introduction

Boron-based agents are employed as multifunctional flame retardant fillers either used alone or in conjunction with the other flame retardants for their adjuvant effect in various polymeric materials. Boron-based additives interact synergistically with various fillers containing metal, phosphorus, nitrogen, and halogen atoms [1-6]. Different boron compounds such as zinc borate ($B_2O_6Zn_3$) [7-12], boroxo siloxanes [13], and boric acid (H_3BO_3) [14] are used in different polymers as synergistic additives with commercially important mineral fillers, such as aluminum trihydroxide ($Al(OH)_3$, ATH) [7-11], and magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$, MH) [9, 10, 13, 14] in different polymers.

Huntite & hydromagnesite ($(Mg_3Ca(CO_3)_4 \& Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O, HH)$), a carbonate-based mineral mixture that occurs naturally, is employed as a functional additive in various polymers. Fire retardant behavior of HH is almost similar to ATH and MH. HH has higher potential for wide application than ATH due to the higher onset decomposition temperature (220-240 °C). In contrast to ATH (1300 Jg⁻¹), HH has a lower enthalpy of decomposition (990 Jg⁻¹) [15-17]. Thus, the flame retardancy action of HH is enhanced with synergistic action studies employing red phosphorus [18], expandable graphite [19], zinc borate [20, 21], antimony trioxide (Sb_2O_3) [22-24], and boric acid [22].

The flame retardant performance of HH was assessed in poly(lactic acid) (PLA) [25] in our previous study. It was found in these studies that 60 wt% and 70 wt% HH were needed for obtaining V0 rating in vertical UL-94 test (UL-94 V). The addition of such high filler loading causes detrimental effect on mechanical properties. With synergistic effect studies, higher flame retardant performance can be achieved with using same amount of additive. Accordingly, less flame retardant additive can be used for achieving same retardant performance.

Colemanite (Col), a naturally occurring boron mineral, is a promising flame retardant additive in plastics. It was employed as a primary flame retardant agent in epoxy resin [26], biocomposite applications [27-29], and ethylene vinyl acetate [30]. It was also employed as a synergistic additive with brominated flame retardant [31], intumescent based flame retardant [32] and ATH [33, 34]. Cavodeau et al. analyzed the synergistic action of colemanite with ATH and MH in polyethylene based copolymers. It was found that no synergistic effect was observed and it acted as an efficient smoke suppressant [33]. Isitman et al. examined the synergistic performance between ATH and colemanite in polyethylene. The highest synergistic interaction was obtained with the addition of 10 wt% colemanite instead of ATH [34].

*Corresponding author: aysgulerdem@gmail.com

Boron oxide (B_2O_3) is industrially used in the production of numerous glass-based materials, ceramics and enamels, detergents, and soaps. In literature, it was also utilized as a flame-retardant filler for polymers, either by itself or in combination with other functional fillers [26, 35-38]. Ibibikkan and Kaynak investigated the synergistic interaction between B_2O_3 and ATH in polyethylene based cable sheathing material. The highest synergistic interaction was achieved with the addition of 10 wt% B_2O_3 instead of ATH [38].

The motivation of this work is to enhance the flame retardancy performance of HH using colemanite and B_2O_3 as synergistic additives in plasticized PLA composites. As our best knowledge, there is no study investigating the synergistic interaction between HH and boron compounds (Col and B_2O_3) in any polymeric material is found in literature. In this study, composite materials were produced with extrusion process and the extrudates were further shaped by injection moulding and compression moulding for flammability tests. The fire retardant performance of the samples was characterized by limiting oxygen index (LOI), horizontal UL-94 test, (UL-94 HB), UL-94 V and mass loss calorimeter (MLC) test.

2. Experimental Works

2.1. Materials

PLA (MFI (22 g/10 min (210°C, 2.16 kg)), 1.24 g/cm³) was purchased from Nature Works with the commercial name of Ingeo TM Biopolymer 3001D. Ultracarb LH3 (a natural huntite hydromagnesite mixed mineral) was purchased from Likya Minelco, Türkiye. It has the particle sizes of d_{98} :<10 µm, d_{90} :4-6 µm, d_{50} :1-2 µm and the density of 2.4 g/cm³. Silane coupling agent (3-glycidoxy propyl trimethoxy silane), acetone and the plasticizer (acetyl tri butyl citrate) were purchased from Sigma Aldrich. B_2O_3 and Col were obtained from ETİ Maden, Türkiye. B_2O_3 has the specific weight and molecular weight of 2.17 g/cm³ and 69.62 g/mol, respectively. Col (411.08 g/mol) has the density of 2.6 g/cm³.

2.2. Silane Treatment of HH

3-glycidoxy propyl trimethoxy silane was used as a silane coupling agent since the best mechanical properties were obtained by it, in our previous study [25]. Silane coupling agent was diluted with acetone in order to cover the HH surface evenly. Silane coupling agent was used as 5 wt% of HH. The resulting mixture was constantly stirred after HH was added. The acetone was evaporated at 80°C overnight in oven. The characterization of modified HH was given in our previous 111 study [25].

2.3. Composite Production

Before the extrusion process, PLA and the flame retardant additives were desiccated in an oven at 80°C for

24h. The compounding process was performed with the temperature profile of 160-165-170-165-40°C at 100 rpm using a twin screw extruder (Gülnar Makine, Türkiye). After the extrusion process, the samples were shaped using injection-molding machine (Xplore 12 ml Micro-Injection Molding Machine, Netherlands) at 190°C. Samples for MLC test were molded using electrically heated hydrolytic hot-press (Gülnar Makine, Türkiye) at 170°C for 3 min. All formulations contain constant amount of plasticizer (P, 12 wt%). The added amount of plasticizer was removed from PLA content. The synergistic interaction was studied under constant filler amount of 60 wt% and the added boron compounds were deducted from the HH amount. In sample nomenclature, the abbreviations PLA, P, HH, Col, B_2O_3 are used for poly (lactic acid), plasticizer (acetyl tributyl citrate), huntite-hydromagnesite, colemanite and boron oxide, respectively. The sample coded as PLA/ 12P/ 57 HH/ 3Col refers to the composites containing 12 wt% plasticizer, 57 wt% HH and 3 wt% Col, respectively.

2.4. Characterization Methods

Thermogravimetric analysis (TGA) (Hitachi-High Tech STA-7300) tests were performed from 30°C to 800°C with a rate of 10°C/min under inert N_2 flow. The flammability characteristics of the samples were analyzed with limiting oxygen index (LOI, Fire Testing Technology (FTT)), Underwriters Laboratories horizontal burning (UL94 HB) and Underwriters Laboratories vertical burning (UL 94 V) tests according to ASTM D2863, ASTM D635, and ASTM D3801, respectively. Samples dimensions for LOI and UL-94 tests were (130×6.5×3.2 mm³) and (130×13×3.2 mm³), respectively. Mass loss calorimeter (MLC) (FTT, U.K) tests were performed at an external heat flux of 35 kW/m² according to the ISO 13927. The residues obtained after MLC test were analyzed using scanning electron microscopy (SEM, Zeiss GEMINI 500), attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR, Bruker Optics IFS 66/S series FT-IR spectrometer) at 4000-400 cm⁻¹ with 32 scans, and X-ray diffraction analysis (XRD, Rigaku SmartLab) at a scan rate of 1°/min over the range of $2\theta=10^\circ-90^\circ$. Before SEM analysis, the residues were sputter-coated with gold to ensure the conductivity.

3. Results and Discussions

3.1. Thermal Decomposition of the Additives

Thermal decomposition characteristics of the flame retardant additives (HH, Col and B_2O_3) were examined via TGA analysis. TGA and DTG curves of the additives were given in Figure 1. Table 1 includes the pertinent data. HH undergoes endothermic decomposition in four steps with the loss of H_2O and CO_2 . In the first degradation step, the loss of crystal water occurs from hydromagnesite structure. In other degradation steps, the CO_2 generation occurs from HH structure. MgO and CaO based inorganic residues are formed at the end of the decomposition steps [15, 16]. Col

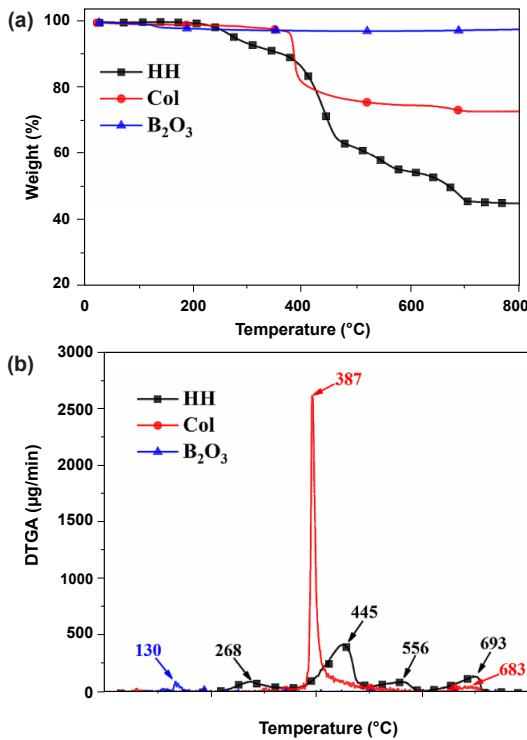


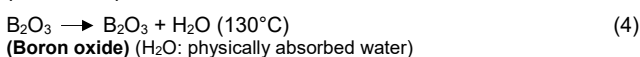
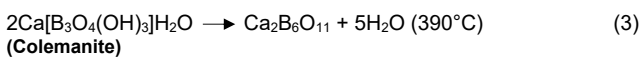
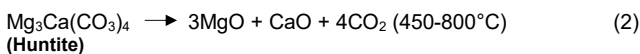
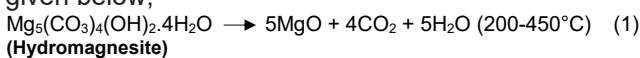
Figure 1. a) TGA and b) DTGA curves of the additives.

Table 1. TGA data of the additives and composites.

SAMPLE	T _{5%} ^a (°C)	T _{max1} ^b (°C)	T _{max2} ^b (°C)	T _{max3} ^b (°C)	T _{max4} ^b (°C)	Char yield (%) ^c
HH	285	267	445	556	694	45.2
Col	390	387	-	-	-	73.3
B ₂ O ₃	-	130	-	-	-	98.2
PLA/12P/60HH	228	251	340	435	675	28.8
PLA/12P/59HH/1Col	227	250	333	417	672	29.4
PLA/12P/57 HH/3Col	217	252	334	414	671	31.2
PLA/12P/55 HH/5Col	221	252	334	413	671	31.4
PLA/12P/50 HH/10Col	220	252	331	407	671	32.2
PLA/12P/59HH/1B ₂ O ₃	207	252	337	422	650	32.1
PLA/12P/57HH/3B ₂ O ₃	220	246	329	419	650	31.4
PLA/12P/55HH/5B ₂ O ₃	217	243	330	413	652	34.9
PLA/12P/50 HH/10B ₂ O ₃	211	243	327	415	648	36.4

a: Temperature at 5% weight loss b: The maximum degradation rate temperature c: CharYield at 800°C.

decomposes in two steps via dehydration and dehydroxylation at 387°C and 683°C with leaving 73.3% inorganic residue based on calcium borate Ca₃(BO₃)₂ [33, 39]. A small decomposition peak was seen at 130°C owing to the loss of physically absorbed water during the decomposition of B₂O₃. It retains 98.2 % of its weight. The degradation routes of the additives are given below;



3.2. Thermal Decomposition of the Composites

Thermal decomposition behaviors of the samples were examined via TGA test. TGA and DTG curves of the samples are given in Figure 2. Table 1 includes the pertinent data. The addition of boron compounds decreased the initial thermal stability (T_{5%}). All samples degraded in four successive decomposition steps. In the initial step, the degradation of PLA and hydromagnesite occurred simultaneously. The other steps arose from additive decompositions.

With the addition of Col, the first and fourth step degradation temperatures did not change whereas the second and third step degradation temperatures decreased. With the addition of B₂O₃, degradation temperatures of all steps reduced distinctly. The observed trend was thought to be the formation of boric acid during the decomposition. The formed boric acid interacts with compounds (hydromagnesite, huntite, calcium carbonate) present in the HH. It is known from literature that some part of the Col can be converted into boric acid in aqueous acidic medium [40, 41]. In the presence of acidic degradation products of PLA (acrylic acid, lactolactic acid and acetic acid) [42, 43] and water, the minor amount of boric acid can form. It is also known that B₂O₃ is converted into boric acid in the presence of water [2]. Some part of B₂O₃ is converted to boric acid when it interacts with water released from hydromagnesite structure. This conversion occurs more readily than Col. Thus, the reduction in degradation temperatures becomes prominent in the case of B₂O₃. The addition of boron compounds causes high residue yield since they retain their weight higher than HH during the decomposition. The addition of 10 wt% B₂O₃, which keeps its 98.2 wt%, results in the maximum residue yield (36.4%).

3.3. Mass Loss Calorimeter Studies

MLC studies are commonly applied to examine the fire retardancy behavior of the polymer based composites. The heat release rate (HRR) versus time curves of the composites are seen in Figure 3. Table 2 includes pertinent data. The digital and SEM images of residues are depicted in Figures 4 and 5. In B₂O₃ containing composites, the decreasing trend in time to ignition (TTI) values is observed. As observed in TGA section, the initial thermal stability of the B₂O₃ bearing composites is much lower than reference sample. Thus, the required amounts of combustible products for ignition reach in shorter time than the reference samples.

The reference sample (PLA/12P/60HH) had pHRR, avHRR and THE values of 172 kW/m², 107 kW/m² and 30 MJ/m²g, respectively. pHRR and avHRR values reduce steadily as the Col amount increases. When the concentration of Col reached to 5 wt%, pHRR and avHRR values were lower than those of the reference sample. The pHRR and avHRR values reduced at about 15% and 8% with the addition of 10 wt% Col, respectively. As seen from Figure 4, addition

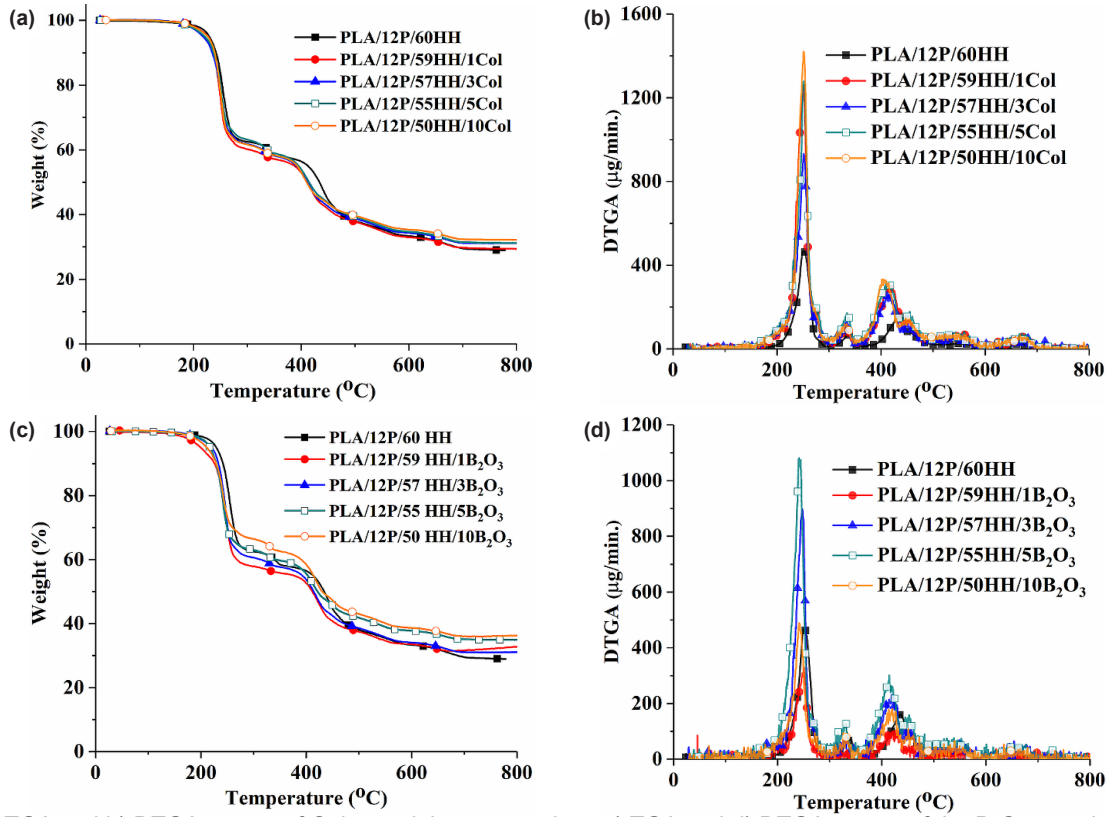


Figure 2. TGA and b) DTGA curves of Col containing composites, c) TGA and d) DTGA curves of the B₂O₃ containing composites.

of Col caused the formation compact residue with less cracks with increasing amount because of its sintering effect. Thus, the decrease in pHRR was attributed to the enhancement in the protective function of char structure. All B₂O₃ containing composites had higher pHRR and avHRR values than the reference sample. During the test, the samples cracked just after the ignition and segregated residue formation occurs (Figure 5). It is known that the cracks have detrimental effect on the protective function of the residue. Accordingly, the higher pHRR and avHRR values were seen in all B₂O₃ containing samples. However, pHRR and avHRR values reduced with increasing B₂O₃ content. As seen in SEM images, segregated parts had compact structure. In 5 and 10 wt% B₂O₃ containing samples, no cracks and holes were observed since B₂O₃ has ability

to form vitreous structure with sintering effect.

Boron-bearing composites retained more residue than the reference sample. The residue yield increases as boron compound amount rises. It was understood from FTIR studies that the residue yield rise stems mainly from that the undecomposed portion of boron compounds rather than in complete pyrolysis. The FTIR spectra of the char residues are depicted in Figure 6. After the combustion process, only HH containing composite had characteristic peaks seen at 3700, 2980, 2890, 1420, 1060 and 880 cm⁻¹. The peak seen at 3700 cm⁻¹ was attributed to OH stretching vibration. The peaks seen at 1420, 1060 and 880 cm⁻¹ were caused by the asymmetric and symmetric stretching vibrations of carbonate group present in the

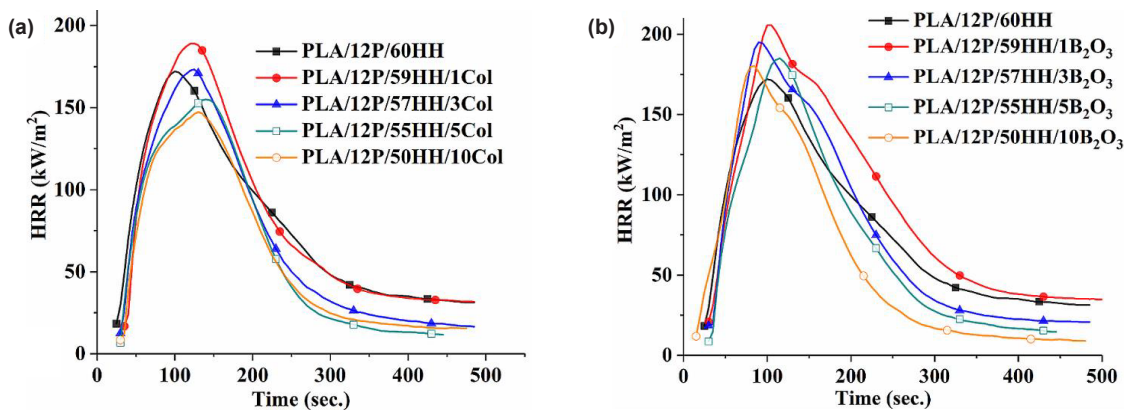


Figure 3. HRR curves of a) Col containing composites, b) B₂O₃ containing composites.

Table 2. MLC data of the composites.

SAMPLE	TTI (sec)	pHRR (kW.m ⁻²)	AvHRR (kW.m ⁻²)	pMLR (gs ⁻¹)	THE (MJ/m ²)	THE/TML (MJ/m ² g)	Residue (%)
PLA/12P/60HH	28	172 ± 12	107±9	0.18	30 ± 2	1.53	40.2
PLA/12P/59HH/1Col	37	189 ± 9	119 ± 8	0.17	30 ± 2	1.54	40.8
PLA/12P/57 HH/3Col	29	173 ± 11	106 ± 8	0.14	29 ± 1	1.59	42.4
PLA/12P/55 HH/5Col	28	155 ± 13	100 ± 7	0.19	28 ± 2	1.48	43.7
PLA/12P/50 HH/10Col	33	147 ± 14	98 ± 9	0.16	28 ± 2	1.50	44.6
PLA/12P/59HH/1B ₂ O ₃	30	206 ± 16	117 ± 12	0.18	31 ± 3	1.52	41.3
PLA/12P/57HH/3B ₂ O ₃	33	195 ± 15	123 ± 13	0.17	30 ± 3	1.46	42.8
PLA/12P/55HH/5B ₂ O ₃	22	185 ± 12	113 ± 14	0.17	29 ± 2	1.53	44.1
PLA/12P/50 HH/10B ₂ O ₃	18	180 ± 13	108 ± 9	0.16	29 ± 2	1.54	45.9

HH structure [18-20]. With the addition of boron compounds, only difference was observed at 1250 cm⁻¹ seen as a shoulder due to the asymmetric stretching vibrations of B-O group. The other characteristic peaks of boron compounds (around 1000 cm⁻¹ (B-O symmetric vibrations)), around 750 cm⁻¹ (B-O-B bending vibration) masks with the characteristic peaks of HH [44]. Small peaks were observed at 2980 and 2890

cm⁻¹ due to the aliphatic chain structure found in the residue. Insignificant change was seen in the intensity of these peaks with the use of boron compounds. Accordingly, no prominent difference was observed in total heat evolved (THE) values since almost complete pyrolysis occurred. Total heat evolved to total mass loss ratios (THE/TML) of the sample were almost the same and lies between 1.46 and 1.59. This finding

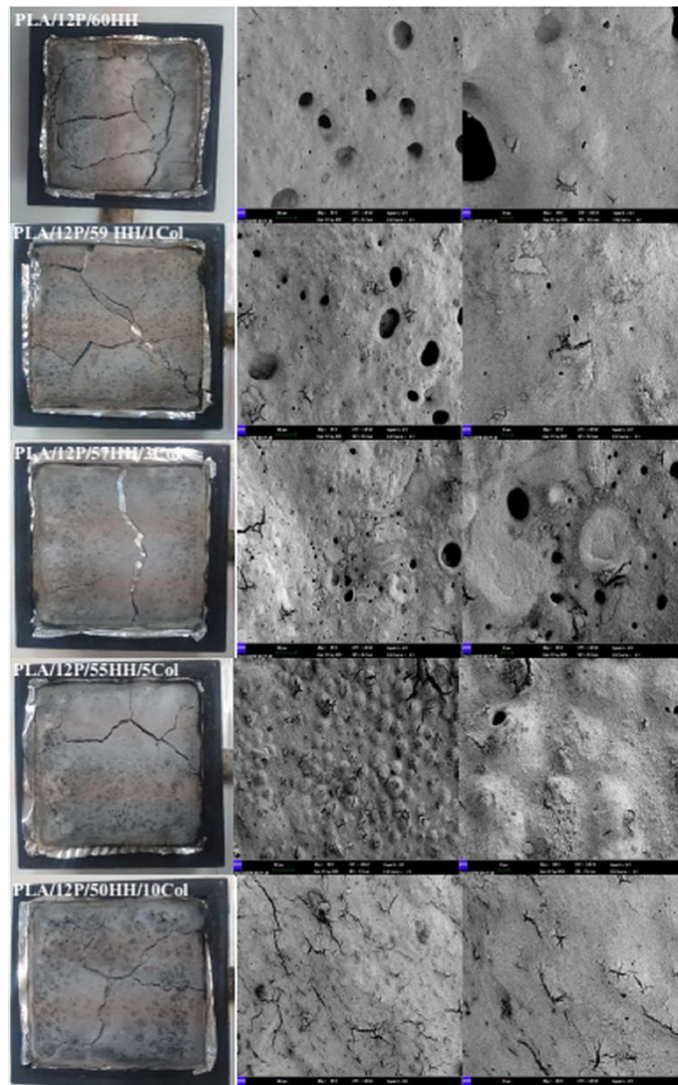


Figure 4. The digital and SEM images of Col containing residues.

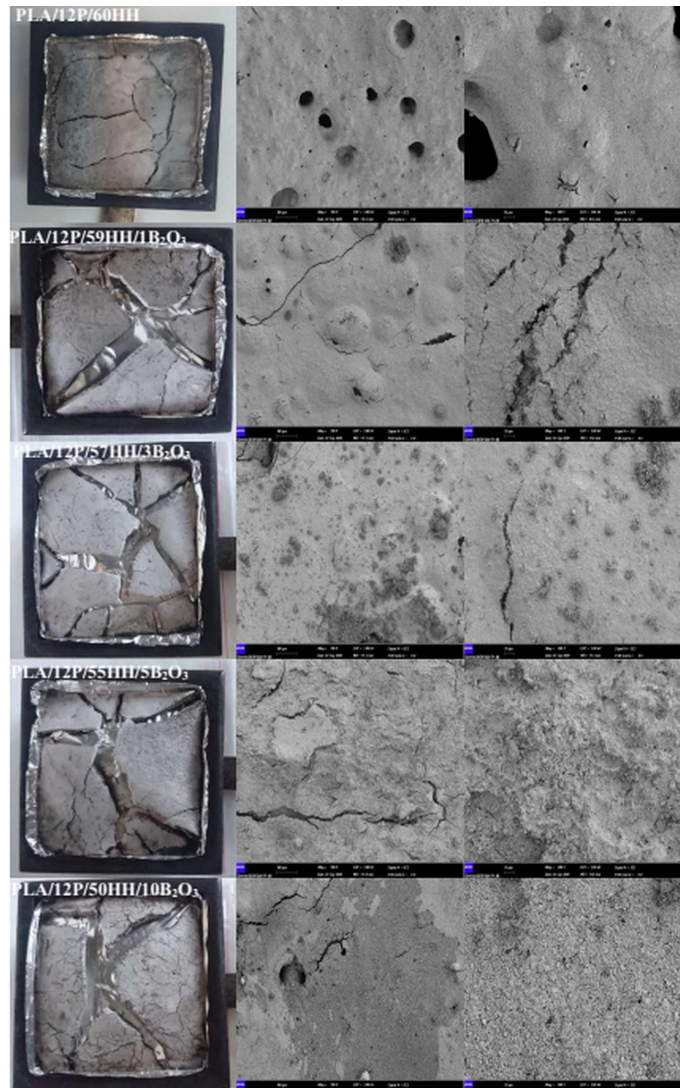


Figure 5. The digital and SEM images of B_2O_3 containing residues.

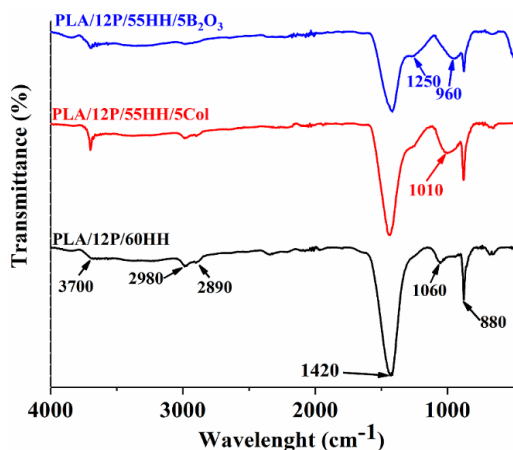


Figure 6. The FTIR spectra of the char residues.

clearly shows that Col and B_2O_3 exerted their synergistic effect in the condensed phase in contrast to in the gas phase.

In order to understand the interaction between HH and boron compounds, XRD analyses were performed on fillers heated at $500^\circ C$ for 15 minutes and the residues

remained after MLC test. The related results are shown in Figure 7. As seen from Figure 7, HH had characteristic peaks labelled with 1, 2, 3 corresponding to $CaMg(CO_3)_2$, (JCPDS card no 11-78), CaO (JCPDS card no: 37-1497), MgO (JCPDS card no 78-0430), respectively [18]. The residue of pure HH containing sample showed similar peaks. With the addition of Col, no meaningful change was observed in XRD results. With the addition of B_2O_3 , the intensity of peak labelled with 1 (huntite) reduced, and the intensity of peaks labelled with 2 (CaO) and 3 (MgO) increased. It was concluded that the presence of B_2O_3 favors the degradation of huntite. As stated in TGA section in details, the presence of B_2O_3 reduced the degradation temperature of huntite due to acid-base interaction.

3.4. Flammability Properties

The fire retardancy performance of the samples are evaluated by LOI, UL-94 V and UL-94 HB tests. The pertinent data are seen in Table 3. The reference sample had the LOI value and UL-94 V rating of 29.8% and V2, respectively. During the UL-94 V test, a large burning piece of reference sample dropped and the sample

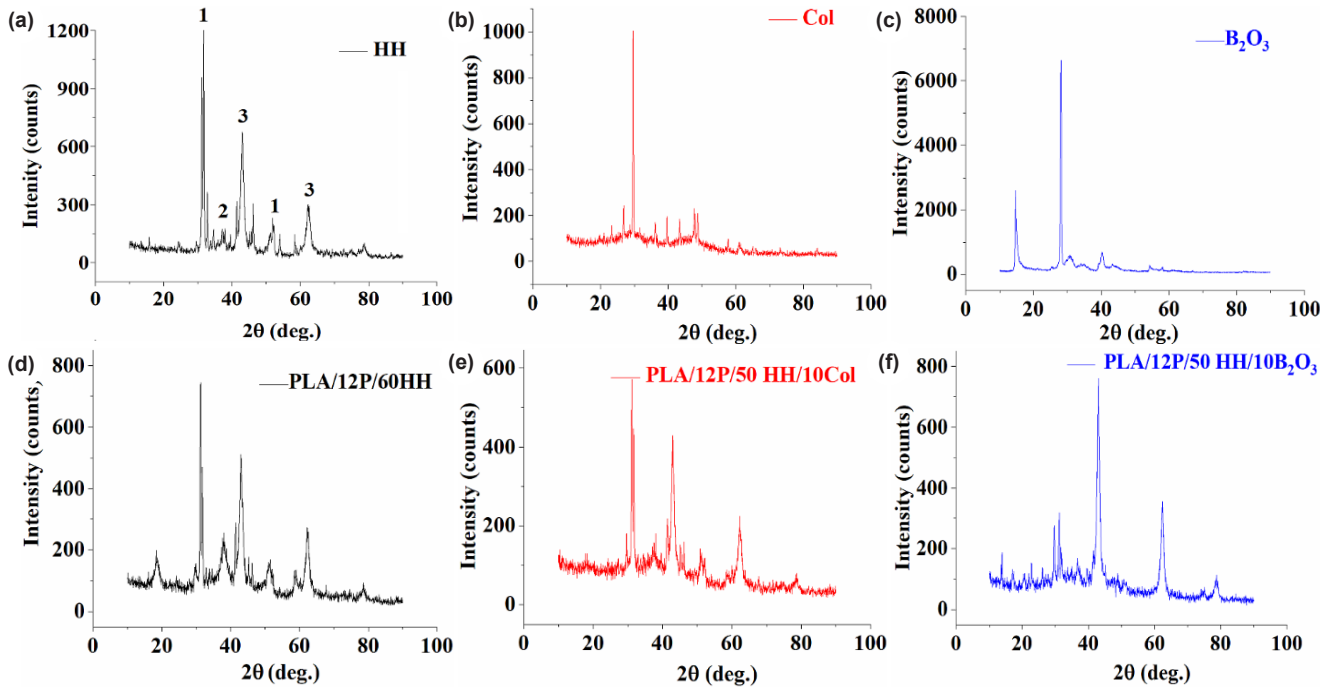


Figure 7. XRD graphs of the fillers heat at 500°C for 15 minutes and the residues remained after MLC test.

extinguished just after dripping. It was thought that dripping stems from the presence of plasticizer in such high mineral filler loading of 60 wt%. The presence of plasticizer reduced the melt viscosity with reduced interchain interactions and increased the free volume [45-47]. All samples burned out prior to the flame coming to the initial mark in UL-94 HB test.

A addition of Col altered the UL-94 V rating via ceasing the dripping [48]. The maximum UL-94 rating V0 was obtained with the addition of 1 wt% Col. The samples got V1 rating in the loading amount of 3 and 5 wt% Col. Maximum LOI value was achieved with addition of 1 wt%. With increasing amount of Col, LOI value reduced steadily. When the Col concentration became 10 wt%, LOI value was lower than the reference sample. On contrary to Col, B₂O₃ addition did not cease dripping. Thus, all B₂O₃ samples got V2 rating. B₂O₃ admixture raised the LOI value and the highest LOI value was observed for 5 and 10 wt% B₂O₃ containing samples.

Table 3. Flammability characteristics of the composites.

SAMPLE	UL-94 V	UL94 HB		LOI
		t/sn	L/mm	
PLA/12P/60HH	V2	-	-	29.8
PLA/12P/59HH/1Col	V0	-	-	32.5
PLA/12P/57 HH/3Col	V1	-	-	31.0
PLA/12P/55 HH/5Col	V1	-	-	30.5
PLA/12P/50 HH/10Col	V2	-	-	28.3
PLA/12P/59HH/1B ₂ O ₃	V2	-	-	32.3
PLA/12P/57HH/3B ₂ O ₃	V2	-	-	32.3
PLA/12P/55HH/5B ₂ O ₃	V2	-	-	33.6
PLA/12P/50 HH/10B ₂ O ₃	V2	-	-	33.6

4. Conclusion

In this study, effect of Col and B₂O₃ on the thermal and flammability behaviors of HH containing plasticized PLA based composites was investigated. TGA, LOI, UL-94 V, UL-94 HB and MLC were used to characterize the composites. According to the TGA results, the presence of boron compounds reduced the initial thermal stability of the composites and favored the residue yield with increasing amount. The adjuvant effect of Col and B₂O₃ was seen on the fire retardant properties of the composites. Addition of Col caused enhancement in UL-94 V rating and LOI value and reduction in pHRR value. The pHRR value reduced at about 15% with the addition of 10 wt% Col. Addition of Col improved protective function of char structure with increasing amount because of its sintering effect. The addition of B₂O₃ caused an improvement only in LOI value. The highest LOI value (33.2) was observed for 5 and 10 wt% B₂O₃ containing composites.

Acknowledgements

This study is supported by TUBITAK under the project number of 118M203. Aysegul Erdem gets scholarship from Council of Higher Education in the scope of doctorate program of YOK 100/2000.

References

- [1] Shen, K. K. (2014). Non-halogenated flame retardant handbook. In A. B. Morgan (Ed.). *Boron-Based Flame Retardants in Non-Halogen-Based Polymers* (pp.201-241). Scrivener Publishing LLC. ISBN 978-1-118-68624-9.
- [2] Shen, K. K. (2009). Fire retardancy of polymeric materials. In C. A. Wilkie & Morgan A. B. (Eds.). *Boron Based Flame Retardants and Flame Retardancy* (pp.309-336).

CRC Press. ISBN 978-1-119-75056-7.

- [3] Shen, K.K. (2014). Polymer green flame retardants. In C. D. Papaspyrides & P. Kiliaris (Eds.). *Review of Recent Advances on The Use of Boron-Based Flame Retardants*. (pp. 367-388). Elsevier. ISBN 978-0-444-53808-6.
- [4] Shen, K. K., Kochesfahani, S., & Jouffret, F. (2008). Zinc borates as multifunctional polymer additives. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(6), 469-474.
- [5] Bourbigot, S., Le Bras, M., Leeuwendal, R., Shen, K. K., & Schubert, D. (1999). Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. *Polymer Degradation and Stability*, 64, 419-425.
- [6] Dogan, M., Dogan, S. D., Savas, L. A., Ozcelik, G., & Tayfun, U. (2021). Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials. *Composite Part B: Engineering*, 222, 109088.
- [7] Riyazuddin, Rao T. N., Hussain, I., & Koo, B. H. (2020). Effect of aluminum tri-hydroxide/zinc borate and aluminum tri-hydroxide/melamine flame retardant systems synergies on epoxy resin. *Materials Today: Proceedings*, 27(3), 2269-2272.
- [8] Ramazani, S. A. A., Rahimi, A., Frounchi, M., & Radman, S. (2008). Investigation of flame retardancy and physical mechanical properties of zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites. *Materials and Design*, 29(5), 1051-1056.
- [9] Carpentier, F., Bourbigot, S., Le Bras, M., & Delobel, R. (2000). Rheological investigations in fire retardancy: Application to ethylene-vinyl-acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations. *Polymer International*, 49, 1216-1221.
- [10] Basfar, A. A. (2003). Effect of various combinations of flame-retardant fillers on flammability of radiation cross-linked poly(vinyl chloride) (PVC). *Polymer Degradation and Stability*, 82, 333-340.
- [11] Pi, H., Guo, S., & Ning, Y. (2003). Mechanochemical improvement of the flame retardant and mechanical properties of zinc borate and zinc borate-aluminum trihydrate filled poly(vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 753-762.
- [12] Sanchez-Olivares, G., Sanchez-Solis, A., Calderas, F., Medina-Torres, L., Herrera-Valencia, E. E., Castro-Aranda, J. I., ... & Alongi, J. (2013). Flame retardant high density polyethylene optimized by on-line ultrasound extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11), 2153-2160.
- [13] Ye, L., Miao, Y., Yan, H., Li, Z., Zhou, Y., Liu, J., & Liu, H. (2013). The synergistic effects of boroxo siloxanes with magnesium hydroxide in halogen free flame retardant EVA/MH blends. *Polymer Degradation and Stability*, 98(4), 868-874.
- [14] Sain, M., Park, S. H., Suhara, F., & Law, S. (2004). Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 83, 363-367.
- [15] Hollingbery, L. A., & Hull, T. R. (2010). The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite-A review. *Thermochimica Acta*, 509(1), 1-11.
- [16] Hollingbery, L. A., & Hull, T. R. (2010). The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite -A review. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), 2213-2225.
- [17] Hull, T. R., Witkowski, A., & Hollingbery, L. A. (2011). Fire retardant action of mineral fillers. *Polymer Degradation and Stability*, 96(8), 1462-1469.
- [18] Savas, L. A., Deniz, T. K., Tayfun, U., & Dogan, M. (2017). Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite & hydromagnesite mineral. *Polymer Degradation and Stability*, 135, 121-129.
- [19] Guler, T., Tayfun, U., Bayramli, E., & Dogan, M. (2017). Effect of expandable graphite on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite & hydromagnesite mineral. *Thermochimica Acta*, 647, 70-80.
- [20] Dike, A. S., Tayfun, U., & Dogan, M. (2017). Influence of zinc borate on flame retardant and thermal properties of polyurethane elastomer composites containing huntite-hydromagnesite mineral. *Fire and Materials*, 41, 890-897.
- [21] Ustaömer, D., & Baser, U. E. (2020). Thermal and fire properties of medium-density fiber board prepared with huntite/hydromagnesite and zinc borate. *Biosources*, 15, 5940-5950.
- [22] Atay, H. Y., & Celik, E. (2016). Flame retardant properties of boric acid and antimony oxide accompanying with huntite and hydromagnesite in the polymer composites. *Polymers & Polymer Composites*, 24, 419-428.
- [23] Toure, B., Lopez-Cuesta, J. M., Gaudon, P., Benhassaine, A., & Crespy, A. (1996). Fire resistance and mechanical properties of a huntite/hydromagnesite/antimony trioxide/decabromodiphenyl oxide filled PP-PE copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, 53, 371-379.
- [24] Yurddaskal, M., Nil, M., Ozturk, Y., & Celik, E. (2018). Synergetic effect of antimony trioxide on the flame retardant and mechanical properties of polymer composites for consumer electronics applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 4557-4563.
- [25] Erdem, A., & Dogan, M. (2020). Production and characterization of green flame retardant poly(lactic acid) composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 2837-2850.
- [26] Unlu, S. M., Dogan, S. D., & Dogan, M. (2014). Comparative study of boron compounds and aluminum trihydroxide as flame retardant additives in epoxy resin. *Polymer Advanced Technologies*, 25, 769-776.
- [27] Terzi, E., Kartal, S. N., Piskin, S., Stark, N., Figen, A. K., & White, R. H. (2018). Colemanite: A fire retardant candidate for wood plastic composites. *Bioresources*, 13, 1491-1509.
- [28] Ostman, B. A. L. (1984). Fire retardant wood fiber insulating board. *Journal of Fire Sciences*, 2, 454-467.

- [29] Terzi, E. (2018). Thermal degradation of particle boards incorporated with colemanite and common boron based fire retardants. *Bioresources*, 13, 4239-4251.
- [30] Zhong, J., Cui, Y., Zhu, J., & Wang, H. (2016). Preparation and application of colemanite matrix complex flame retardant. *Materials Science Forum*, 852, 670-676.
- [31] Kaynak, C., & Isitman, N. A. (2011). Synergistic fire retardancy of colemanite, a natural hydrated calcium borate, in high-impact polystyrene containing bominated epoxy and antimony oxide. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 798-807.
- [32] Atikler, U., Demir, H., Tokatlı, F., Tihminlioglu, F., Balkose, D., & Ulku, S. (2006). Optimisation of the effect of colemanite as a new synergistic agent in an intumescent system. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1563-1570.
- [33] Cavodeau, F., Viretto, A., Otazaghine, B., Lopez Cuesta, J. M., & Delaite, C. (2017). Influence of colemanite on the fire retardancy of ethylene-vinyl acetate and ethylene-methyl acrylate copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 144, 401-410.
- [34] Isitman, N. A., & Kaynak, C. (2012). Effect of partial substitution of aluminum hydroxide with colemanite in fire retarded low density polyethylene. *Journal of Fire Sciences*, 31, 73-84.
- [35] Borazan, A. A., & Gokdai, D. (2018). Pine cone and boron compounds effect as reinforcement on mechanical and flammability properties of polyester composites. *Open Chemistry*, 16, 427-436.
- [36] Polat, O., & Kaynak, C. (2016). Use of boron oxide and boric acid to improve flame retardancy of an organophosphorus compound in neat and fiber reinforced polyamide-6. *Journal of Vinyl Additive Technology*, 22, 300-310.
- [37] Tang, S., Qian, L., Qiu, Y., & Dong, Y. (2018). Synergistic flame retardant effect and mechanisms of boron/phosphorus compounds on epoxy resins. *Polymers for Advanced Technologies*, 29, 641-648.
- [38] Ibibikan, E., & Kaynak, C. (2014). Usability of three boron compounds for enhancement of flame retardancy in polyethylene-based cable insulation materials. *Journal of Fire Sciences*, 32, 99-120.
- [39] Frost, R. L., Scholz, R., Ruan, X., & Lima, R. (2016). Thermal Analysis and infrared emission spectroscopy of the borate mineral colemanite ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124, 131-135.
- [40] Zarenezhad, B. (2003). Production of crystalline boric acid through the reaction of colemanite particles with propionic acid. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 11, 363-380.
- [41] Alkan, M., & Dogan, M. (2004). Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43, 867-872.
- [42] Kopinke, F. D., Remmler, M., Mackenzie, K., Möder, M., & Wachsen, O. (1996). Thermal decomposition of biodegradable polyesters-II. Poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 53(3), 329-342.
- [43] Westphal, C., Perrot, C., & Karlsson, S. (2001). Py-GC/MS as a means to predict degree of degradation by giving microstructural changes modelled on LDPE and PLA. *Polymer Degradation and Stability*, 73, 281-287.
- [44] Balachander, L., Ramadevudu, G., Shareefuddin, M., Sayanna, R., & Venudhar, Y. C. (2013). IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides. *Science Asia*, 39, 278-283.
- [45] Wang, M., Wu, Y., Li, Y.D., & Zeng, J. B. (2017). Progress in toughening poly (lactic acid) with renewable polymers. *Polymer Reviews*, 57, 557-593.
- [46] Krishnan, S., Pandey, P., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2016). Toughening of poly lactic acid: an overview of research progress. *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 55, 1623-1652.
- [47] Mekonnen, T., Mussone, P., Khalil, H., & Bressler, D. (2013). Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 13379-13398.
- [48] Qian, Y., Zhou, S., & Chen, X. (2017). Flammability and thermal degradation behavior of vinyl acetate/layered double hydroxides/zinc borate composites. *Polymers for Advanced Technologies*, 28, 353-361.



Investigation of shielding properties of nuclear reactor control rod material boron carbide

Sinem Uzun ^{1,*}

¹*Erzincan Binali Yildirim University, Faculty of Engineering and Architecture, Erzincan, 24002, Türkiye*

ARTICLE INFO

Article history:

Received June 15, 2022

Accepted March 7, 2023

Available online March 31, 2023

Research Article

DOI: [10.30728/boron.1131336](https://doi.org/10.30728/boron.1131336)

Keywords:

Boron carbide

LAC

MAC

Phy-X software

ABSTRACT

In this study, potential usage of boron carbide (B_4C) in nuclear technology has been emphasized. B_4C is the base material for control rods used to control the fission rate in nuclear reactors. The high neutron absorption capacity of B_4C material makes it very useful for nuclear applications. In order to examine B_4C to be used in nuclear technology, the values of mass attenuation coefficient (MAC) and linear attenuation coefficient (LAC), half and tenth value layers (HVL, TVL) and mean free path (MFP) values were analyzed with open access Photon Protection and Dosimetry (PSD) software. The clad materials considered for the study are hafnium (Hf), indium (In), silver (Ag), cadmium (Cd) and B_4C . Analyzes were made in the energy range between 1 MeV and 15 MeV. In conclusion, when MeV was reached, the MAC value was found as $0.053 \text{ cm}^2/\text{g}$ for Hf and $0.015 \text{ cm}^2/\text{g}$ for B_4C . Moreover, while the HVL value was 1 cm for Hf, it was determined as 17 cm for B_4C at 15 MeV. The obtained results were compared with the literature and it was seen that they were compatible with the literature.

1. Introduction

Boron is a metalloid in group 3A of the periodic table. Its atomic number is 5 and its atomic weight is 10.81 g/mol. The element boron was discovered in 1808 and is present in different minerals in the earth's crust. Main minerals containing boron element are sassolite, tincal, kernite, ulexite and borax [1]. Boron element has been used in different scientific studies. In one of them, a tight binding model for boron was developed based on a binding model used for carbon. As a result of the developed model, they suggested that ^{12}B is one of the main component units of amorphous boron [2].

Ethylene-propylene diene rubber and low density polyethylene composites were investigated in terms of gamma and slow neutron radiation shielding properties in a study prepared with two different boron carbide (B_4C) powder concentrations of 47 wt% and 57 wt%. It was observed that the first 1.5 cm thickness of the composite sample containing 57 wt% B_4C sharply reduced the initial direct slow neutron flux by about 85% [3].

In a study conducted by preparing high density polyethylene composites containing three different amounts of modified B_4C , thermal neutron shielding properties that increase with the increase of boron content in the composite matrix were investigated. In addition, the effects of B_4C on mechanical properties, the effect of thermal oxidative aging on mechanical properties and

swelling of composites in different solvents were also investigated in these composites [4].

Researchers examining radiation protection applications have investigated boron nitride and B_4C filled polyethylene matrix composites. As a result of the studies, the radiation protection measurements of the composite material containing 2 wt% boron nitride were superior compared to the pure polyethylene material [5, 6].

In another study, the effects of the addition of three different boric compounds (boric acid, boric frit and borax) on the shielding properties of two radiation shielding concretes were investigated. The results showed that boric acid (H_3BO_3) and frit, 0.5-1 wt% of total concrete weight, had a detrimental effect on the setting of ordinary cement [7].

In a study examining the synthesis of a composite powder containing B_4C compounds by the single-cup sol-gel method and its use as a reinforcement material in the production of a new low density polyethylene (LDPE), the chemical, mechanical, morphological, thermal properties and neutron radiation shielding performance of the composites were investigated. The developed composite exhibited highly effective neutron shielding performance [8].

Nuclear energy is a type of energy that can significantly meet the increasing energy demand in the world.

*Corresponding author: sinemuzun@erzincan.edu.tr

Commercial nuclear reactors are used to obtain this energy. Pressurized water reactors are the most widely used nuclear reactors worldwide.

Pressurized water reactors basically consist of three elements which are fuel, coolant and moderator. Apart from these, control rods are very important elements. A control rod is one of a series of rods or tubes containing a neutron absorber, such as boron, that can be inserted or withdrawn from the core of a nuclear reactor to control the rate of reaction. Therefore, a control rod is used to control the fission rate of uranium and plutonium in nuclear reactors. It is made of different chemical elements that can absorb many neutrons without fission, such as boron, silver, indium, and cadmium [9].

There are electronic and mechanical devices to control the chain reaction occurring in the core of the reactor, and the use of these devices is very important to prevent radiation emission. However, it is much more important to control the reactions taking place in the chord before the radiation spreads outside the core. The neutrons that emerge as a result of fission in the reactor core are slowed down until their speed drops by the moderator used in the reactor. Water is usually used as a moderator. Afterwards, the use of absorber rods, that is, control rods, is the most preferred way to control the fission rate [10]. Boron, cadmium, silver, hafnium and indium compounds are mostly preferred as control rod material. Since these elements have a high neutron absorption capacity.

B_4C compounds, which are frequently preferred as control rod material in nuclear reactors, are very important in nuclear technology. B_4C is a very hard material used in different industrial applications. In addition to its physical properties, it is frequently used in nuclear technology with its neutron absorber feature.

In a study emphasizing the importance of B_4C , a high-entropy alloy (HEA) composite was synthesized by adding B_4C to Ni-containing HEA. The microstructure and mechanical properties of the formed composite were investigated. In addition, as a result of the investigation of the nuclear radiation shielding properties of the Ni-containing material using experimental and theoretical methods, it was observed that the hardness increased more than twice with the addition of 2.5 wt% B_4C to the alloy. The addition of B_4C to the HEA matrix resulted in an approximately two-fold increase in compressive strength [11].

In another study using B_4C with a neutron absorber effect, examining accelerated corrosion tests of Al- B_4C neutron absorber in a spent nuclear fuel pool, microstructure characterization, electrochemical analysis and neutron attenuation tests were evaluated. Two types of galvanic corrosion were discovered, namely Al matrix/stainless steel and Al matrix/ B_4C particles [12].

In a study, B_4C reinforced Al matrix composites were produced by hot pressing. It was aimed to evaluate the effect of B_4C reinforcements on thermal and mechanical properties of composite materials. For this reason, materials were produced with B_4C particles in different volume fractions. Afterwards, thermal properties such as thermal conductivity and coefficient of thermal expansion were modelled. As a result of the study, it was seen that up to 12 vol.% inclusion of B_4C particles in the Al matrix increased the hardness of the composite material and decreased the ductility [13].

B_4C particle reinforced Al matrix composites were used for radiation shielding due to their neutron absorbing properties. In a study based on this, linear and mass attenuation coefficients were investigated for B_4C using various gamma energies. As a result of the study, as the incident photon energy increased, the mass and linear attenuation coefficients for composite materials decreased, and the mass and linear attenuation coefficient calculated with the decrease of the weight fraction increased significantly [14].

In a study examining materials made of compounds of B_4C , zirconium boride (ZrB_2), titanium boride (TiB_2) or hafnium boride (HfB_2) [15] that can absorb neutrons as control rod material, some shielding properties, especially linear attenuation coefficient (LAC) and mass attenuation coefficient (MAC) were calculated for the energy range of between 1 keV and 20 MeV.

There are studies [16, 17] examining the nuclear shielding properties of B_4C material. In this study, the importance of B_4C in nuclear technology was emphasized, MAC, LAC, half value layer (HVL), tenth value layer (TVL) and mean free path (MFP) values were analyzed with Phy-X software. In this context, first of all, shielding properties of the studied materials were calculated. Then the obtained results were evaluated comparatively with each other. Effect of the B_4C which is used as a clad material in nuclear reactors, on the radiation shielding ability was investigated. Thus, an experimental study that could be used in nuclear technology was prepared.

2. Materials and Methods

The material used in this study is nuclear reactor control rod material of B_4C . B_4C is frequently used in aerospace and armor construction due to its hard structure, low density and high chemical stability. It is also preferred in nuclear technology due to its neutron capture and semiconductor properties [18].

In this study, the shielding properties of B_4C were investigated with Phy-X software. Phy-X software [19] was developed as a software that can compute all shielding and dosimetry parameters for different materials at the same time, in desired energy ranges, quickly and accurately. With this program, LAC, MAC, HVL, TVL, MFP, effective atomic number (Z_{eff}) and effective electron density (N_{eff}), effective conductivity (C_{eff}) energy

absorption factor (EABF) and exposure accumulation factor (EBF) can be calculated. This software is freely available after registration on the Phy-X page.

Within the scope of this study, LAC and MAC values were analyzed for the selected energy values (between 1 MeV and 15 MeV) of the B₄C within the scope of the program. MAC and LAC are radiation interaction parameters [20] and their importance is also very high in nuclear technology.

After examining the MAC and LAC values, HVL, TVL and MFP values, which are other important parameters in the radiation shielding analysis, were also examined.

MAC value is an important parameter related to the photon attenuation of the material [21]. MAC value is calculated as in Eq. 1 [20].

$$MAC = \mu/\rho = [1/(\rho x)] * \ln(I_0/I) \quad (1)$$

In this equation, μ is the linear attenuation coefficient for a given gamma energy, x is the material thickness, ρ is the physical density of the material, and I_0 is the initial count value. The formulation of the LAC value is also shown in Eq. 2 where ρ is the material density, (μ/ρ) is the mass attenuation coefficient, and ρl is the mass thickness [21].

$$LAC = I_0 \cdot e^{-(\mu/\rho) \cdot \rho l} \quad (2)$$

The thickness specific to the shielding material, which reduces the radiation beam intensity to one-tenth, is called the TVL value. The specific thickness of the shielding material, which reduces the radiation beam intensity to half its value, is also called HVL. TVL, HVL and MFP formulas are shown in Eq. 3, 4. In these equations, N_A is the avogadro constant and f_i , A_i and Z_i are the mole fraction, atomic weight and atomic number of the i th constituent element in the material [22]. Mean free path (MFP) value of a photon is the average distance of the photon can travel across the barrier before interacting.

$$\mu = \frac{\ln 2}{HVL} = \frac{\ln 10}{TVL} \quad (3)$$

$$MFP = 1/\mu \quad (4)$$

3. Results and Discussion

Change in MAC values with respect to energy for B₄C obtained as a result of the shielding analysis using Phy-X software is shown in Figure 1.

According to Figure 1, MAC values obtained for energy values up to 15 MeV are shown. When the energy value reaches to 15 MeV, MAC value decreases to 0.01539 for B₄C. Due to the relationship between energy and mass, the MAC value decreased with increasing energy.

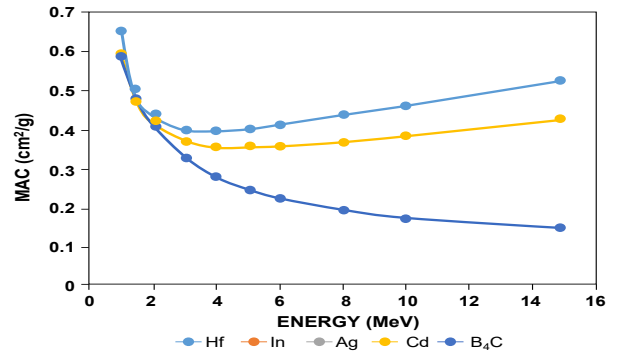


Figure 1. Change in MAC values according to energy.

The linear attenuation coefficient is a measure of the rate of attenuation per unit depth of the incident photon [23]. Its unit is cm⁻¹. Change in LAC values according to selected energy values for B₄C is shown in Figure 2. The fact that the LAC value is high at low energy values and decreases as the energy increases in correlation with the literature [24]. As the photon energy value increased, a sharp decrease in the mass attenuation coefficient value was observed. At low energies, the photoelectric effect is the main interaction mechanism [25].

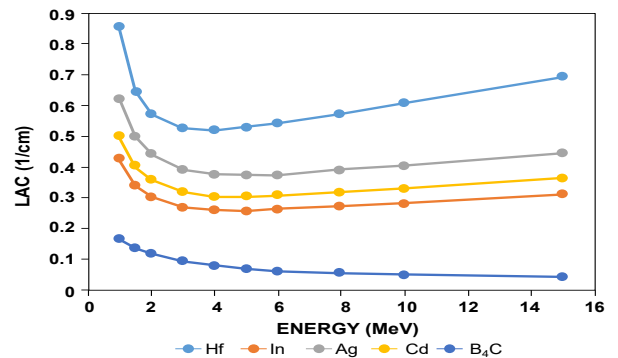


Figure 2. Change in LAC values according to energy.

According to Figure 2, the LAC value reaches to 0.0387 at 15 MeV energy. In a table showing the linear and mass attenuation coefficients for some elements [26], it shows that the mass and linear attenuation coefficients change similarly for increasing energy. In some absorber materials, cross-sections of Compton scattering gain importance between 100 keV and 10 MeV energies. Incoming gamma photons are completely absorbed only in photoelectric absorption. This is not the case with pair production and Compton scattering [27, 28].

The MAC value characterizes the ability of light, sound or particles to penetrate a material. The coefficient is proportional to the material density ρ . The density of boron material is lower than other control rod materials [25]. At the end of the analysis, the MAC value of the boron material was lower than the other control rod materials such as hafnium, indium, silver and cadmium [29].

The choice of fuel cladding material is one of the most important safety barriers in nuclear reactors, as it prevents most of the radioactive fission products from escaping [30]. As a result of the analysis, it was seen that the MAC and LAC values showed an increasing trend in the attenuation of photons in clad materials with high density values. As the density of the clad material increases, there is a tendency to decrease in the passage of photons through the sample [31]. It was found that LAC and MAC values decreased with increasing energy. Maximum MAC and LAC values were observed at the lowest energy tested, and the clad material Hf had the highest MAC and LAC values of all other clad materials studied.

In Figures 3, the HVL, TVL and MFP values change for the clad materials discussed are shown. According to the graphs, the HVL, TVL and MFP values increase as a function of increasing energy. In the low energy

region, these values are close to zero. However, since most photons in the Compton scattering region tend to scatter, the average free paths of the photons are longer. This causes a sudden increase in HVL, TVL and MFP values in the middle energy region. While the HVL value was 1 cm for Hf, it was determined as 17 cm for B₄C at 15 MeV. Similarly, while the TVL value was approximately 5 cm for Hf, it was determined to be 54 cm for B₄C. The increase in HVL and TVL values for B₄C with increasing energy is in accordance with the literature [32].

While MFP, HVL and TVL values increase with energy, the probability of photon shielding decreases with increasing energy. Increasing the density of the clad material results in decreased MFP, HVL, and TVL. The Hf clad material has higher LAC and MAC values and lower MFP, HVL and TVL values than other selected samples.

It is expected that clad materials with high density, high LAC values and low MFP, HVL and TVL values will be preferred as gamma shields [31].

In Figure 3c, the variation of the MFP value is shown. According to the figure, while the MFP value was approximately 1.44 cm for Hf, it was determined to be 23.5 cm for B₄C at 15 MeV. In Figure 3b, MFP variation is the average distance travelled by a gamma ray within a medium until it interacts with the same medium. It is clear that the MFP increases with the increase in incoming gamma energy. The variation of MFP value for B₄C is in agreement with the literature [33]. Similar to MAC and LAC, attenuation performance increases as the density of the clad material increases. Therefore, the Hf material with the highest density has the best shielding efficiency among the clad materials considered.

4. Conclusions

In this research, Phy-X software, an open access software, was used to examine the B₄C material for important radiation interaction parameters, MAC, LAC, HVL, TVL and MFP. The clad materials considered for the study were Hf, In, Ag, Cd and B₄C. Analyzes were made in the energy range between 1 MeV and 15 MeV. As a result of the examination, it was seen that the MAC and LAC values of B₄C was lower than other control rod materials. However, HVL, TVL and MFP values reached higher values than other control rod materials. When the clad materials discussed were compared among themselves, the best radiation shielding property was when Hf was used. However, in clad material selection, some parameters such as the creep resistance, the mechanical strength, the toughness, the neutron radiation resistance, the thermal expansion, the thermal conductivity and the chemical compatibility with fissile products and coolant, moderator and fuel materials are very important. By evaluating all these parameters together, the most suitable clad material can be selected.

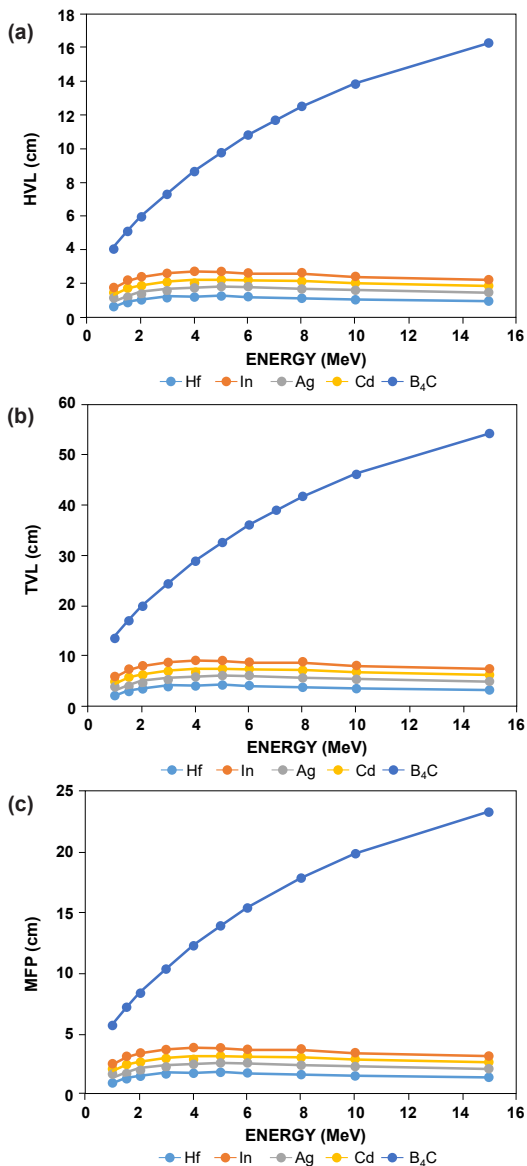


Figure 3. a). Change in HVL values according to energy. b). Change in TVL values according to energy. c). Change in MFP values according to energy.

References

- [1] Tombal, T. D., Özkan, Ş. G., Ünver, İ. K., & Osmanlioğlu, A. E. (2016). Properties, production, uses of boron compounds and their importance in nuclear reactor technology. *Journal of Boron*, 1(2), 86-95.
- [2] Chan, C. M. J., Toyoda, M., & Saito, S. (2022). A new transferable tight-binding model for boron and its application to amorphous boron. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 590, 121670.
- [3] Abdel-Aziz, M. M., Gwaily, S. E., Makarious, A. S., & El-Sayed Abdo, A. (1995). Ethylene-propylene diene rubber/low density polyethylene/boron carbide composites as neutron shields. *Polymer Degradation and Stability*, 50, 235-240.
- [4] Yasin, T., & Khan, M. N. (2008). High density polyethylene/boron carbide composites for neutron shielding. *E-Polymers*, 059(1), 1-7.
- [5] Harrison, C., Weaver, S., Bertelsen, C., Burgett, E., Hertel, N., & Grulke, E. (2008). Polyethylene/boron nitride composites for space radiation shielding. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2529-2538.
- [6] Harrison, C., Burgett, E., Hertel, N., Grulke, E., & El-Genk, M. S. (2008). Polyethylene/boron composites for radiation shielding applications, *American Institute of Physics Conference Proceedings*, USA, 969(1), 484-491.
- [7] Kharita, M. H., Yousef, S., & AlNassar, M. (2011). Review on the addition of boron compounds to radiation shielding concrete, *Progress in Nuclear Energy*, 53(2), 207-211.
- [8] Avcioglu, S. (2022). LDPE matrix composites reinforced with dysprosium-boron containing compounds for radiation shielding applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 927, 166900.
- [9] Oludare, A. I., Agu, M. N., Umar, A. M., Adedayo, S. O., Omolara, O. E., & Okafor, L. N. (2014). Control rods drop failure on reactors stability and safety. *Advances in Physics Theories and Applications*, 27, 58-73.
- [10] Cockbame, D. R. (1966). Nükleer reaktörlerin kontrolü ve cihazlandırılması [Control and instrumentation of nuclear reactors] (E. Gültekin, Trans.). *Elektrik Mühendisliği*, 112, 21-27.
- [11] Gul, A. O., Kavaz, E., Basgoz, O., Guler, O., AlMisned, G., Bahçeci, E., ... & Tekin, H. O. (2022). Newly synthesized NiCoFeCrW high-entropy alloys (HEAs): Multiple impacts of B4C additive on structural, mechanical, and nuclear shielding properties. *Intermetallics*, 146, 107593.
- [12] Jung, Y., Lee, Y., Kim, J. H., & Ahn, S. (2021). Accelerated corrosion tests of Al-B4C neutron absorber used in spent nuclear fuel pool. *Journal of Nuclear Materials*, 552, 153011.
- [13] Brillouin, A., Garcia, J., Riallant, F., Garnier, C., Joulain, A., Lu, Y., & Silvain, J. F. (2022). Characterization of Al/B4C composite materials fabricated by powder metallurgy process technique for nuclear applications. *Journal of Nuclear Materials*, 565, 153724.
- [14] Gökmen, U., Özkan, Z., Jamalgolzari, L. E., & Bilge Ocak, S. (2020). Investigation of radiation attenuation properties of Al-Cu matrix composites reinforced by different amount of B4C particles. *Journal of Boron*, 5(3), 124-130.
- [15] Kavun, Y., Öztürk, A., & Tel, E. (2022). Investigation of radiation protection parameters of some control rod types that can be used in Akkuyu nuclear reactors. *Osmaniye Korkut Ata University Journal of The Institute of Science and Technology*, 5(Special Issue), 15-25.
- [16] Gaylan, Y., Bozkurt, A., & Avar, B. (2021). Investigating thermal and fast neutron shielding properties of B4C, B2O3, Sm2O3, and Gd2O3 doped polymer matrix composites using Monte Carlo simulations. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 16(2), 490-499.
- [17] Büyük, B., & Tuğrul, B. A. (2015). Investigation on the Behaviours of TiB2 Reinforced B4C-SiC Composites Against Co-60 Gamma Radioisotope Source. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(1), 24-29.
- [18] Koç, S. G., & Akçay, B. (2022). Examining the ballistic properties of the B4C and Al2O3 ceramic plates. *Journal of Polytechnic*, 25(3), 991-996.
- [19] Şakar, E., Özpolat, Ö. F., Alim, B., Sayyed, M. I., & Kurudirek, M. (2020). Phy-X / PSD: Development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*, 166, 108496.
- [20] Külekçi, G. (2021). Gamma Radiation Shielding Properties of Fly Ash With 60Co Radioactive Point Source. *European Journal of Science and Technology*, 27, 145-151.
- [21] Al-Hadeethi, Y., Sayyed, M. I., & Raffah, B. M. (2022). The role of Bi2O3 on the gamma ray attenuation competence of lead-free silica borotellurite glasses between 0.284 and 1.275 MeV. *Optik*, 270, 169912.
- [22] Alim, B. (2020). Determination of radiation protection features of the Ag2O doped boro-tellurite glasses using Phy-X / PSD software. *Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(1), 202-213.
- [23] İltuş, Y. C. (2019). Investigation of gamma and neutron shielding properties of amorphous materials by Monte Carlo method [M.Sc. Thesis, Istanbul University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 608042).
- [24] Tekerek, S. (2021). Production of SnO2:F Glass by Spray Pyrolysis Method and Calculation of Radiation Interaction Properties. *Osmaniye Korkut Ata University Journal of the Institute of Science and Technology*, 4(3), 261-273.
- [25] Levet, A. (2019). Demir bor alaşımlarında bor elementinin radyasyon zırhlamasına etkilerinin araştırılması ve foton etkileşim parametrelerinin belirlenmesi [Investigation of the effects of boron on radiation shielding and determination of photon interaction parameters in iron-boron alloys] (Project No. 6013). Atatürk University Scientific Research Projects Coordination Unit. <https://ddei5-0-ctp.trendmicro.com:443/wis/click-time/v1/query?url=https%3a%2f%2favesis.atauni.edu>.

tr%2fdosya%3fid%3d8078aa07%2d4ded%2d4516%2d9591%2da4a42d8de6cc&umid=41948D9A-F6C6-8E05-BAF4-A451B2ACDD2D&auth=aaaf1d06f39f-7c425e5e923c6be29062f04b2fbc-393b3f0af41b8f9eb-404795d724e5f8020af0500.

- [26] Lenntech. (2023, March 13). *Periodic table/Elements*. <https://www.lenntech.com/periodic/elements/hf.htm>.
- [27] Evans, B. R., Lian, J., & Ji, W. (2018). Evaluation of shielding performance for newly developed composite materials. *Annals of Nuclear Energy*, 116, 1-9.
- [28] Manohara, S. R., Hanagodimath, S. M., Thind, K. S., & Gerward, L. (2008). On the effective atomic number and electron density: A comprehensive set of formulas for all types of materials and energies above 1 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(18), 3906-3912.
- [29] Physical Measurement Laboratory. (2023, March 13). *X-Ray Mass Attenuation Coefficients*. <https://physics.nist.gov/>.
- [30] Azevedo, C. R. F. (2011). Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors. *Engineering Failure Analysis*, 18(8), 1943-1962.
- [31] Barman, R., Hossain, S., Das, A., & Rabby, K. A. (2022). Investigation of radiation shielding characteristic features of different wood species. *Radiation Physics and Chemistry*, 192, 109927.
- [32] Dong, M. G., Xue, X. X., Elmahroug, Y., Sayyed, M. I., & Zaid, M. H. M. (2019). Investigation of shielding parameters of some boron containing resources for gamma ray and fast neutron. *Results in Physics*, 13, 102129.
- [33] Vignesh, S., Winowlin Jappes, J. T., Nagaveena, S., Krishna Sharma, R., Adam Khan, M. (2022). Boron carbide dispersed epoxy composites for gamma radiation shielding applications. *Vacuum*, 205, 111474.



BOR DERGISI

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Borates in remedial treatments for timber in service

Saip Nami Kartal ^{1,*}, Jeffrey J. Morrell ²

¹Department of Forest Biology and Wood Protection Technology, Faculty of Forestry, Istanbul University-Cerrahpaşa, 34473, Istanbul, Türkiye

²Centre for Timber Durability and Design Life, University of the Sunshine Coast, Brisbane, Queensland, 5280, Australia

ARTICLE INFO

Article history:

Received November 24, 2022

Accepted January 16, 2023

Available online March 31, 2023

Review Article

DOI: 10.30728/boron.1208619

Keywords:

Boron/glycol

Boron-pased pastes

Boron-rods

External decay

Internal decay

ABSTRACT

Large preservative-treated timbers and poles can develop internal and external decay as they age in service. Arresting this damage can pose a challenge, especially internal decay. Boron plays an important role in helping arrest fungal attack in a variety of applications. This paper discusses the use of borates as a component in pastes for limiting external decay and the use of boron solutions or rods for arresting internal decay. Long-term field trials show that boron movement is initially slow, but boron was found in Douglas-fir poles almost 30 years after application. The results illustrate the value of boron as a remedial treatment for limiting fungal attack in timber in service.

1. Introduction

Wood is among the most durable cellulosic materials and remains one of the more widely used natural materials for housing and infrastructure. However, a range of organisms has evolved to use wood as either a nutrient source or as habitat [1]. The risk of damage from these organisms can be reduced by using either timbers with naturally durable heartwoods or, where that is not possible, applying supplemental preservatives to minimize the risk of attack. Preservative treatments can prolong the useful life of a timber from as little as 2 to 3 years in soil contact to over 80 years with proper maintenance. Extending the life of wood and wooden structures is a significant issue in terms of economics, life safety and reducing the need to harvest more trees. While proper designs that exclude water are the most common approach to wood protection, water exclusion is not always possible. A variety of alternative approaches have been developed to reduce the susceptibility of wood to biodegradation and these approaches have proven to be highly effective when properly applied [2].

Eventually, even properly treated wood products can begin to experience degradation and must be either replaced or remedially retreated. There are two general degradation patterns observed in timber products, external and internal degradation [3]. As the terms denote, external decay develops on the timber surface and gradually progresses inward. Internal damage can

be either fungal or insect related and, as the name implies, degrades the wood away from the surface. As will be discussed in more detail later, delivering chemicals to inhibit the progression of this damage is a major challenge. One attractive treatment option is boron. Nearly all wood-degrading organisms are affected to some extent by boron-based preservatives. These systems are cost effective and low toxicity to non-target organisms. As a result, boron-based products are used for initial protection of timber and composites for interior applications against termites and powder-post beetles as well as for remedial treatments for both internal and external decay in service [4].

2. Wood Degradation and Its Causes

Most wood-degrading organisms have four basic requirements: a nutrient source (usually the wood), oxygen, an adequate temperature (5 to 40 °C) and free water. It is generally difficult to control either temperature or oxygen levels for most timber uses, so most approaches use combinations of design and water excluding barriers to keep wood dry. Decay fungi generally require free water to begin degrading the substrate and that occurs at the fiber saturation point (generally around 30 % moisture content by wt). However, decay tends to be more aggressive as moisture levels rise to 40 to 80 % moisture content. Some organisms, such as powderpost beetles or drywood termites, have evolved to attack much drier wood (12 to 19 % moisture content), while others have evolved mechanisms

*Corresponding author:snkartal@iuc.edu.tr

for translocating water to artificially increase the moisture levels [5]. Fortunately, these agents are not as prevalent, allowing moisture exclusion to be the primary wood protection strategy in most applications. The alternative to moisture exclusion is to modify the nutrient source to make it unusable through the use of the heartwood of timbers with natural toxins. Where that is not possible, modifying the moisture behavior of the wood or adding toxins that limit biological attack are used for less durable timbers. Besides the biotic factors mentioned above, abiotic factors are important sources of deterioration in outdoor structures. Energy released as ultraviolet light strikes the wood creates free radicals that induce a series of reactions leading to degradation of lignin on the wood surface. This damage causes light woods to darken and dark woods to lighten and is often accompanied by moisture-associated shrinking and swelling that induces checking and splitting. While the damage is shallow, it markedly alters wood appearance, often leading to premature replacement of structurally sound materials. Weathering is an important cause of premature timber replacement, but we will confine our discussion to biodegradation focusing on fungi while also considering termites as they are often co-located in a deteriorating structure.

2.1. External Decay

External decay often occurs as the timber ages and loses preservatives to the surrounding soil. Nearly all preservatives have some degree of water solubility which allows them to dissolve in the free water in the wood cells where they can inhibit the wood-degrading organisms. The ideal preservative has just enough solubility to produce an inhibitory level in the water within the wood. Over time, however, this dissolved preservative moves out of the wood and into the surrounding soil and is replaced by a newly dissolved preservative. This process eventually depletes the original preservative concentration to the point that fungi can begin to invade the wood. The initial invaders tend to be either extremely tolerant to chemicals or capable of degrading the preservatives to allow other fungi to invade.

The most common invaders are a group of organisms called soft rot fungi. Soft rot fungi tend to be tolerant of preservatives and are able to grow in more extreme environments that restrict the growth of other decay fungi. Soft rot tends to be confined to the outer zones of the wood where the fungus rapidly reduces the residual wood strength. Although originally isolated from timber cooling towers, soft rot fungi are found in a range of environments. One of the more common habitats is in wood utility poles, especially hardwood species but also pine poles with lower preservative retentions. These fungi either erode the wood cell wall from the lumen outward or tunnel longitudinally along the cell wall to create diamond-shaped cavities that severely weaken the affected area. Continued damage caused by soft rot fungi decreases the effective circumference of the pole to the point where it can no

longer support the design load and must be replaced (Figure 1).



Figure 1. Example of soft rot damage on the surface of an untreated Douglas-fir pole.

2.2. Internal Decay

Internal degradation can be caused by either fungi or insects (primarily termites). Internal decay is common in the heartwood of less durable species [3]. Preservative treatments primarily penetrate into the sapwood with only a shallow band of treatment in the less permeable heartwood. This envelope of treatment protects the untreated wood inside as long as the barrier remains intact. However, most large timbers are treated while the moisture content remains higher than it will be while in service. Once installed, the wood continues to dry to reflect the ambient conditions. Wood shrinks as it dries and this shrinkage leads to the development of stresses that can exceed the strength of the bonds between cells, especially along the radial planes. These stresses result in the development of radial checks or cracks that can penetrate beyond the depth of the original preservative treatment. Checks provide access to the exposed, non-durable heartwood for moisture, fungal spores and insects (especially termites). Unlike soft rot fungi, internal decay fungi do not need to be preservative tolerant since they can enter the interior through checks that expose untreated wood. Over time, fungi and insects can degrade the interior of the timber to the point where it is hollow and can no longer support a load. Internal decay is an important cause of premature failures in species with thin sapwood bands surrounding a non-durable heartwood.

3. Remedial Treatments

Arresting decay in service poses a challenge. Initial treatments often use combinations of vacuum and pressure to drive large amounts of chemicals onto the wood. This is not possible for most wood in service and any treatments must depend on some form of diffusion for the chemicals to move from the point of application to affect actively growing organisms within the wood. Both internal and external application methods are available for remedial treatment using pastes,

oil- and water-borne solutions/emulsions, preservative rods/pads, and fumigants to arrest active degradation and extend service life of wood and wooden structures (previously untreated or even initially treated) [6, 7]. The preservative formulations for remedial treatments can be applied by spraying, immersing, brushing, injection, or insertion into drilled holes depending on the type of chemical, the dosage required, the size of the wood member and the type of decay.

3.1. Preservative Systems Used for Remedial Treatments

Diffusible preservatives are among the mostly used remedial treatments since they move through the wood structure that was initially resistant to fluid movement. There are two types of diffusible systems, gaseous and water diffusible. Gaseous systems, or fumigants, are applied as liquids or solids and then decompose/sublime to produce volatiles that diffuse as gases through the wood structure to arrest fungal attack. Fumigants are widely used in North America to arrest internal decay in utility poles. Water-diffusible systems are capable of diffusing with free water in the wood cell lumens to control fungal attack. This review will focus on water-diffusible treatments. Water-diffusible systems tend to be less reactive with the wood, allowing them to continue to distribute in the wood and eventually diffuse outward as long as free water is present (>30 % moisture content). Fluorides (sodium fluoride), boron compounds (disodium octaborate tetrahydrate-DOT; boric acid, sodium tetraborate decahydrate-borax), glycol borates, borate gels, boron rods, and paste formulations are the most important water-diffusible preservative systems for remedial treatments [7]. Non-diffusible systems are also often incorporated into external treatments to limit renewed fungal attack from the outside of the timber; however, these components do not move in the wood structure as deeply as diffusible preservatives.

3.2. Boron-Based Remedial Treatments

Boron-based formulations are widely used for both initial and remedial treatments due to their low toxicity to non-target organisms and minimal environmental footprint. Boron compounds can diffuse through moist wood and easily penetrate into areas that initially

resisted preservative treatment such as heartwood [8, 9]. Boron-based remedial preservatives are available as powders, gels, glycol solutions, solid rods, and pastes. Inorganic and organic boron compounds available for wood preservation include boric acid, borax, DOT, zinc and calcium borates, trimethyl borates, and triethyl borates (Table 1) [5, 7]. Raw boron minerals such as ulexite ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ -sodium-calcium pentaborate octahydrate), colemanite ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -di-calcium hexaborate pentahydrate) with different water solubilities have also been explored and could help decrease the overall costs of boron-based systems when such minerals are employed without purification processes [9-12].

3.3. Remedial Treatments for External Decay

External decay is usually arrested by application of external preservative pastes that supplement the original treatment and there are a number of tests evaluating different systems [13-27]. The paste is applied to the exposed surface (usually below the ground) and covered with a kraft wrap to help contain the chemicals before the soil is replaced. Pastes can also be applied on prepared bandages (Figure 2).



Figure 2. Example of a self-contained copper/boron preservative bandage

Most external preservatives contain a water-soluble component that can diffuse into the wood to arrest fungal growth and an oil-soluble component that stays near the surface to limit renewed fungal attack. The most common water-soluble component is boron as either disodium octaborate tetrahydrate (DOT) or

Table 1. Characteristics of boron compounds evaluated as potential groundline paste components.

Trade Name	Source	Chemical Name	Elemental Boron Content (%)	Water Solubility at 25°C (%)
TIMBOR	Rio Tinto Minerals (Boron, CA)	Sodium octaborate tetrahydrate (DOT)	67	~20
Borax Decahydrate	Etimine USA INC (Pittsburgh, PA)	Sodium tetraborate decahydrate (NaTBD)	36.47	5.8
Etibor48	Etimine USA INC	Sodium tetraborate pentahydrate (NaTBP)	47.80-49	4.4
Ulexite	Etimine USA INC	Sodium-calcium pentaborate octahydrate (CaPDO)	37	0.76
Colemanite	Etimine USA INC	Di-calcium hexaborate pentahydrate (CaHBP)	40	0.81
Borogard ZB	Rio Tinto Minerals	Zinc borate (ZnB)	48.05	<0.28

sodium tetraborate decahydrate. Boron is especially attractive as an external paste component because it is effective against both insects and most fungi, it has a low toxicity profile against non-target organisms and, most importantly, it has the ability to diffuse into wood with moisture [28-35]. While there have been some concerns about the potential effects of higher levels of boron on human health [36], the levels used in poles represent a relatively low risk because of the low dosages and high probability of dispersion to background levels in the soil surrounding a structure

Most older studies did not include boron in the paste; however, more recent studies show that boron readily diffuses into wet wood. Untreated Douglas-fir pole sections treated with pastes or prepared bandages containing copper naphthenate/boron systems showed that boron was present at threshold levels up to 75 mm inward from the surface after one year (Figure 3).

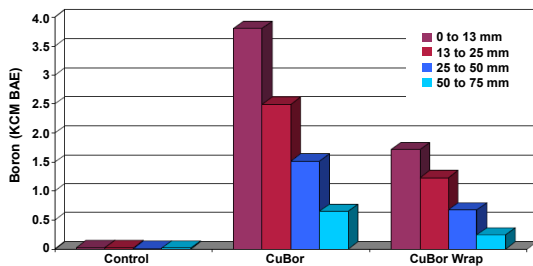


Figure 3. Boron levels at selected distances from the surface of Douglas-fir pole sections one year after application of a copper/boron paste or a self-contained bandage containing the same material showing boron concentrations above the lower toxic threshold (~0.6 kg/m³) 75 mm inward from the pole surface [37].

Similarly, samples removed 1 to 5 years after the application of a copper/boron system showed that boron was still detectable but at very low levels (Figure 4).

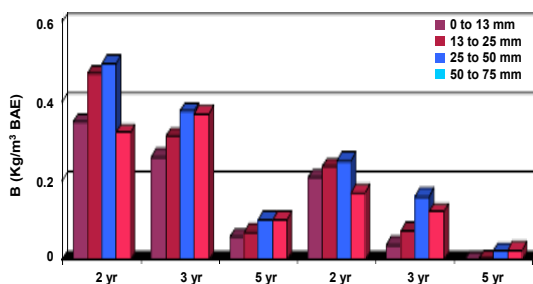


Figure 4. Boron levels from the surface inward on Douglas-fir pole sections 1 to 5 years after application of self-contained copper/boron or copper/fluoride boron bandages showing uniform boron concentrations up to 75 mm inward 2 years after treatment, then a sharp decline between three and five years after treatment [37].

The structure of the system evaluated in the latter case contained an insufficient amount of boron at the start of the test and was never commercialized.

While most external pastes use boron with some copper compound, there is at least one boron-based paste that uses mixtures of boron compounds with differing degrees of water solubility (Table 1). The premise is

that the highly soluble components will rapidly diffuse from the paste into the wood but will also be more rapidly lost from the wood into the surrounding soil. The less water-soluble components will move more slowly from the paste into the wood and also be less likely to leach into the surrounding soil (Figure 5). Thus, it may be possible to design a boron-based paste that provides longer-term protection and laboratory studies suggest that this is possible [12].

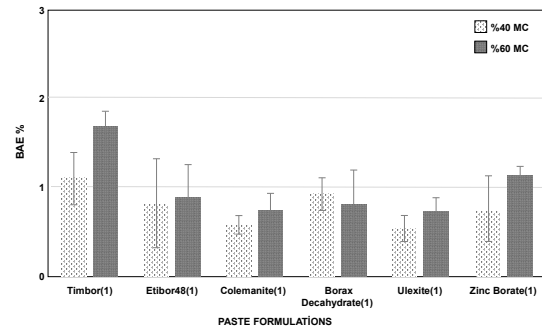


Figure 5. Boron levels 0-6 mm from the surface in Douglas-fir sapwood blocks conditioned to 40% or 60% MC, treated with one of six different paste formulations, and incubated for three weeks (BAE: boric acid equivalent) [12].

Kartal et al. (2022) evaluated preservative paste formulations containing ulexite alone or with either copper or fluoride and found that boron levels from paste formulations with ulexite exceeded the 0.1% boric acid equivalent (BAE) threshold level in most assay zones and incubation times [38]. The results suggest that ulexite paste formulations might be particularly useful when wood material is in service at high moisture conditions for prolonged durations. Ulexite is not highly refined, potentially decreasing formulation costs.

3.4. Remedial Treatments for Internal Decay

The challenge in using chemicals to arrest internal degradation is that these chemicals need to be able to move through the heartwood. This is a major problem since it was not possible to deliver preservatives to these zones, even using elevated pressure and, sometimes, temperature. The problem of controlling internal degradation needs to be addressed in terms of termite and fungal control. Termites produce discrete, interconnected tunnels that create the potential for injecting conventional liquid biocides into the termite galleries, often under slight pressure. The main problem is locating the termite galleries for treatment. Borates have been used for termite treatments with some success, although there are generally more effective treatments that have the potential to affect an entire colony, thereby limiting the risk of reinfestation. Borate solutions have also been injected into large voids to coat the internal surfaces and presumably restrict future insect attack. The advantages of using borates for void treatments are their relatively low cost and minimal toxicity.

Arresting internal fungal attack poses a much greater challenge and this damage is far more prevalent in most systems. As with termite control, the goal is

to identify chemicals capable of moving through the liquid-impermeable heartwood at levels capable of inhibiting or killing fungi established in the wood. There are two general approaches to this problem; gases that can diffuse through the wood or water-soluble chemicals that can diffuse with liquid water. Gaseous reagents are termed fumigants and are widely used in North America for controlling internal decay in large timbers [39]. These chemicals are applied in solid or liquid form to steep-angled holes drilled into the timbers. Metham sodium, methyl isothiocyanate (MITC), dazomet, and chloropicrin are all used to arrest fungal attack of timber in service. These chemicals diffuse up and down from the point of application and are less affected by wood moisture content. They also have some physical and chemical interactions with the wood that result in them remaining detectable for 3 to 20 years after treatment, depending on the fumigant. All of these chemicals are effective for at least 7 to 10 years but require special handling procedures.

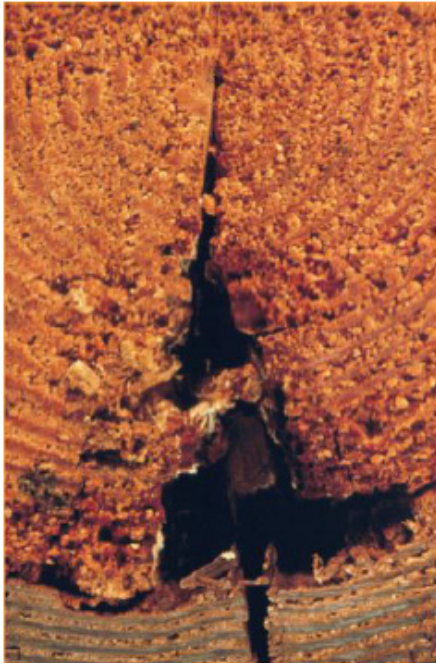


Figure 6. Example of a check through the preservative-treated shell (lower part of the photograph) and the decay pocket developing in the untreated heartwood of a Douglas-fir pole.

Alternatively, boron has been used in several forms as an internal treatment [40-58]. Boron-based treatments for large timbers and poles are applied to holes drilled into the timber in the same fashion as the fumigants. In all cases, the boron is presumed to be released and migrate through the wood as boric acid. Boron finds use in internal decay control in the form of water-based solutions, boron solutions amended with glycol or as solid rods that contain boron alone, boron with a small amount of copper and boron with sodium fluoride. In all cases, the boron is applied through holes drilled into the timber. In some cases, these application points are the original inspection holes, although additional holes may be required to deliver effective dosages to larger timbers.

Boron solutions are typically produced using disodium octaborate tetrahydrate (DOT) since it has the highest water solubility of the commercially available systems (Table 1). DOT can be used at solution strengths up to ~20 % boric acid equivalent with some heating. The major limitation with the use of DOT alone is that the amount of boron that can be applied is limited by the volume of the treatment holes and every hole drilled into a timber has the potential to reduce strength. Too little boron and the concentrations never reach inhibitory levels. Thus, water-based DOT solutions are limited to smaller timbers, and this is a major limitation for boron in water.

Glycol and other compounds can be added to water to increase the potential boron concentration upwards to 40 or 50 % BAE. The glycols also help boron diffuse through drier wood. These treatments have been used in a variety of timber types, especially railway sleepers or bridge timbers. Previous studies show that the boron in glycol can readily diffuse from the point of application and into the surrounding wood of many difficult to treat species, although the differential penetration in drier timbers can be slight [47].

While liquid boron solutions can be effective, the primary limit is the inability to deliver a sufficient amount of solution in larger timbers without drilling too many holes. The alternative to liquids is to use solid rods that can be inserted into treatment holes that are plugged to help retain chemicals (Table 2; Figure 7).

Table 2. Examples of water diffusible boron and fluoride rods.

Trade Name	Content	Manufacturer
Impel Rods	Anhydrous disodium octaborate	Osmoste Utilities Services WoodCare Systems
Cobra-Rods	Anhydrous disodium octaborate/boric acid/Copper oxide	Genics, Inc
FluRods	Sodium fluoride	Osmoste Utilities Services
PoleSaver Rods	Anhydrous disodium octaborate/sodium fluoride	Preschem, LTD

The boron rods then sorb water from the surrounding wood and the solubilized boron diffuses into the wood. Numerous previous studies have shown that the wood moisture content must be above 30% (wt/wt oven dry basis) for substantial diffusion to occur [33]. This is generally not an issue with wood in direct soil contact but can become a problem with wood in desert areas or in wood exposed above ground. There is evidence that addition of small amounts of glycol or a boron/glycol compound will enhance short-term movement in drier wood.

There are three different types of boron-based rods used for remedial treatment (Table 2). Boron can be heated to its molten state and then poured into molds to produce glass-like rods that contain almost 100%

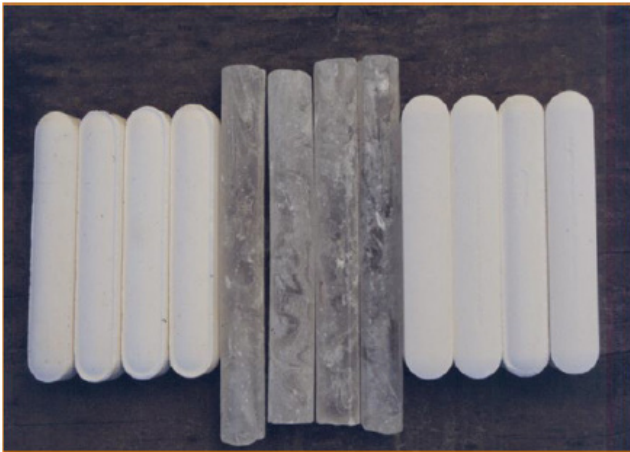


Figure 7. Examples of fused boron, boron/fluoride and a dazomet rod (left to right).

anhydrous DOT. These rods then react with water to release boric acid, which diffuses into the surrounding wood. Rods are available in two forms: a completely boron-based system and a second rod containing boron plus a small amount of copper. Field trials indicate that both systems move at similar rates through the wood and provide 7 to 10 years of protection to wood

beneath the treatment site as there is very little upward diffusion. The third type of boron-based system contains a mixture of boron (~10%) and fluoride (11%) in a chalk-like rod. Fluoride also diffuses with water in the wood and the premise is that the two chemicals diffuse together and act synergistically. Field trials in softwoods have shown that the boron remains detectable for up to a decade after treatment, but the fluoride distribution is much more variable [24, 59-61]. These rods are also less concentrated than the fused boron/boron-copper systems, resulting in a lower overall dose. Field trials of fused boron rods and the boron/fluoride rods indicate that both deliver effective levels of boron into softwoods and provide protective periods consistent with the return cycle for inspection and retreatment (5 to 10 years, depending on location).

There are relatively few long-term field trials of boron rods in large timbers or poles, but one nearly 30-year study is helpful for understanding how these treatments perform. Douglas-fir poles received either 180 or 360 g of boron rod evenly distributed among three holes drilled around groundline. Boron movement was sampled periodically by removing increment cores from around the treatment zone, extracting the wood

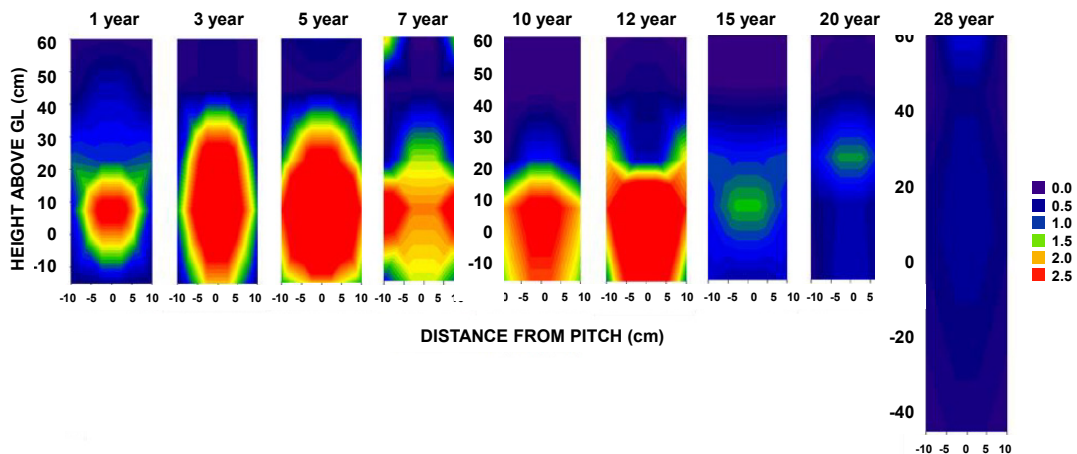


Figure 8. Heatmaps showing boron levels over 28 years in Douglas-fir pole stubs treated with 180 (a) and 360 (b) g of fused borate rods. Boron levels are represented as kg/m³ BAE. Dark blue signifies boron levels below the threshold for fungal protection. Green to red colors signify protective boron levels [33, 62, 63].

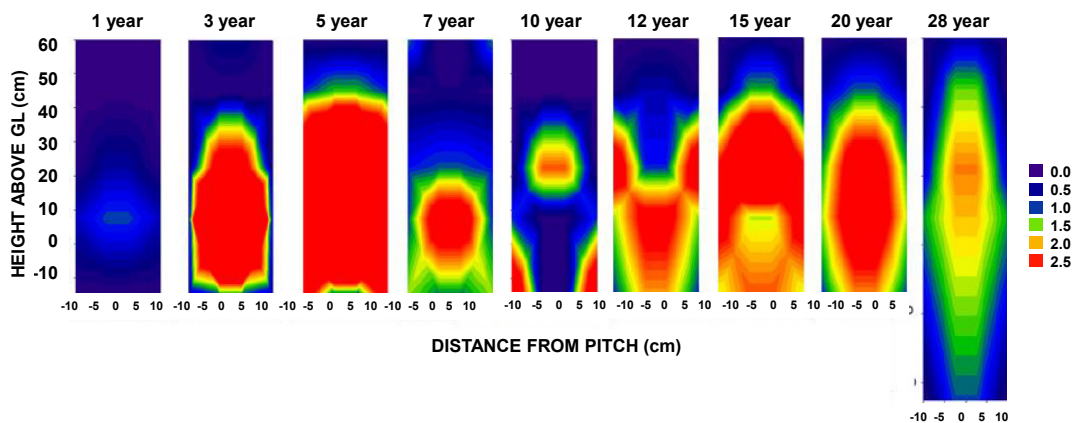


Figure 9. Heatmaps showing boron levels over 28 years in Douglas-fir pole stubs treated with 360 g of fused borate rods. Boron levels are represented as kg/m³ BAE. Dark blue signifies boron levels below the threshold for fungal protection. Green to red colors signify protective boron levels [48, 53].

and analyzing the extract for boron. Boron levels were above the protective threshold around groundline one year after treatment in poles receiving 180 g of rod, while levels were much lower in poles receiving the higher dosage (Figure 8, 9). The lower boron levels in the poles receiving the higher dosages may reflect water sorption from the wood surrounding the treatment holes by the rods that slowed subsequent diffusion. Boron levels were well above the threshold 2 years after treatment with either rod dosage and remained so for over 12 years. Boron levels were still over the threshold 28 years after treatment with the higher dosage. The results illustrate the potential for using water-diffusible boron rods for arresting internal decay where moisture levels are sufficient for diffusion. Similar studies in poles in a desert environment showed little or no boron movement over a 10-year period. The results highlight the limitations of moisture-dependent internal treatments [33, 62, 63].

More recent results indicate that boron levels also reached threshold levels (0.1% BAE) in poles treated with ulexite or colemanite in ethylene glycol [6]. However, solid boron rods made from ulexite and colemanite were associated with much lower boron levels, illustrating the value of the glycol [9]. Ulexite rods were associated with higher boron levels than the less soluble colemanite rods. The results suggest the potential for combining components in rods to produce differential boron release that could extend the protective periods afforded by these treatments.

4. Conclusions

While the use of boron as a stand-alone initial preservative treatment in exterior exposures is limited by the risk of leaching, boron-based systems are extremely useful as remedial treatments because of their ability to diffuse into the wood and inhibit further fungal attack. As a result, boron is a common component in external preservative pastes and is increasingly used as an internal treatment in rod form. Boron has an array of applications for arresting both external and internal fungal attack in large timbers. Field trials show that these materials can move well through wet wood and remain at protective levels for long periods that correlate well with typical inspection cycles.

Kaynaklar (References)

- [1] Zabel, R. A., & Morrell, J. J. (2020). *Wood Microbiology: Decay and Its Prevention*.
- [2] Kartal, S. N., & Terzi, E. (2019). *Wood and boron: A natural harmony. International Symposium on Boron*, Turkey, 573-579.
- [3] Morrell, J. J. (2012). *Wood Pole Maintenance Manual*. (Document No RC 51). Oregon State University, Forest Research Laboratory.
- [4] Kartal, S. N. (2009). Handbook on Borates: Chemistry, Production and Applications. In M. P. Chung (Ed). *Boron-based wood preservatives and their use*. Nova Science Publishers, Inc.
- [5] Lebow, S., & Anthony, R. W. (2012). *Guide for use of wood preservatives in historic structures*. (Document No FPL-GTR-217). General U.S. Department of Agriculture.
- [6] Kartal, S. N., Terzi, E., Figen, A. K., & Yoshimura, T. (2020). Movement of boron from ulexite and colemanite minerals in sapwood and heartwood of *Cryptomeria japonica*. *Journal of Forestry Research*, 31(6), 2597-2603.
- [7] Kartal, S. N., & Terzi, E. (2017). Recent developments in remedial and non-pressure wood protection systems: Boron-based compounds. SHATIS'17 4th International Conference on Structural Health Assessment of Timber Structures, Turkey, 549-557.
- [8] Lloyd, J. (1998). *Borates and their biological applications*. (Document No IRG/WP 98-30178). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [9] Kartal, S. N., Terzi, E., Figen, A. K., Çordan, M., Aydın, S., & Pişkin, S. (2021). Comparative evaluation of boron distribution from rods made of ulexite, colemanite and DOT in Scots pine Wood. *Journal of Forestry Research*, 32(1), 419-426.
- [10] Terzi, E., Kartal, S. N., Gerardin, P., Ibanez, C. M., & Yoshimura, T. (2017). Biological performance of particleboard incorporated with boron minerals. *Journal of Forestry Research*, 28(1), 195-203.
- [11] Terzi, E., Kartal, S. N., Pişkin, S., Stark, N., Figen, A. K., & White, R. H. (2018). Colemanite: A fire retardant candidate for wood plastic composites. *Bioresources*, 13(1), 1491-1509.
- [12] Uysal, S., Cappellazzi, J., & Morrell, J. J. (2018). Potential for using borate mixtures as groundline preservative pastes. *Journal of Boron*, 3(2), 71-78.
- [13] Braid, G. H., & Line, M. A. (1984). Preliminary evaluation of remedial treatments for soft rot decay of eucalypt pole stubs. *Holzforschung*, 38, 69-72.
- [14] Chin, C. W., McEvoy, C., & Greaves, H. (1984). The development and installation of experimental fungitoxic bandages. *International Journal of Wood Preservation*, 2(2), 55-61.
- [15] Cockcroft, R., & Levy, J. (1973). Bibliography on the use of boron compounds in the preservation of wood. *Journal of the Institute of Wood Science*, 6(3), 28-37.
- [16] Chudnoff, M., Eslyn, W. E., & Wawriw, R. (1981). Effectiveness of groundline treatments of creosoted pine poles under tropical exposure. *Forest Products Journal*, 28(4), 28-32.
- [17] De Groot, R. C. (1981). *Groundline treatment of southern pine posts*. Document No FPL-409). USDA Forest Service.
- [18] Forsyth, P. G., & Morrell, J. J. (1992). Diffusion of copper and boron from a groundline wrap formulation through Douglas-fir heartwood. *Forest Products Journal*, 42(11/12), 27-29.
- [19] Henningson, B., Fris-Hansen, H., Kaarik, A., & Edlund, M. L. (1986). *Remedial ground-line treatment of CCA poles in service: Results of chemical and microbiological analyses 6 months after treatment*. (Document No IRG/WP/3481). International Research Group on Wood

Preservation (IRG/WP).

- [20]. Henningsson, B., Fris-Hansen, H., Kaarik, A., & Edlund, M. L. (1988). *Remedial ground-line treatment of CCA poles in service: Results of chemical and microbiological analyses 28 months after treatment*. Document No IRG/WP/3481). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [21]. Henningsson B., Friis-Hansen, H., Kaarik, A., & Edlund, M. L. (1989). *Remedial groundline treatment of CCA poles in service. A final report after 60 months testing*. (Document No IRG/WP 3534). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [22]. Love, C., Freitag, C., & Morrell, J. J. (2004). Performance of supplemental groundline preservative treatments on western redcedar and southern pine utility poles. *International Conference on Utility Line Structures, USA*, 289-297.
- [23]. Morrell, J. J., Forsyth, P. G., & Newbill, M. A. (1994). Distribution of biocides in Douglas-fir poles 42 months after application of groundline preservative systems. *Forest Products Journal*, 44(6):24-26.
- [24]. Morrell, J. J., Love, C. S., Freitag, C., & Chen, H. (2010). Chemical levels in Douglas-fir, southern pine and western redcedar pole sections 2 years after application of boron/fluoride pastes and bandages. *International Conference on Overhead Structures, 2010, USA*, 261-273.
- [25]. Panek E., Blew Jr., J. O., & Baechler, R. H. (1961). *Study of groundline treatments applied to five pole species*. (Document No 2227). USDA Forest Service.
- [26]. Smith, D. N., & Cockcroft, R. (1967). The remedial treatment of telephone and electric transmission poles. Part 1 Treatment for external decay. *Wood*, 32, 35-39.
- [27]. Ziobro R. J., McNamara, W. S., & Triana, J. F. (1987). Tropical field evaluations of groundline remedial treatments on soft rot attacked CCA-treated eucalyptus poles. *Forest Products Journal*, 37(3), 42-45.
- [28]. Becker, G. (1976). *Treatment of wood by diffusion of salts*. (Document No IRG/WP/368). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [29]. Drysdale, J. A. (1994). *Boron treatments for the preservation of wood-A review of efficacy data for fungi and termites*. (Document No IRG/WP 94-30037). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [30]. Findlay, W. P. K. (1953). The toxicity of borax to wood-rotting fungi. *Timber Technology and Machine Woodworking*, 61(2168), 275-276.
- [31]. Fahlstrom, G. B. (1964). Threshold values for wood preservatives. *Forest Products Journal*, 14, 529-530.
- [32]. Freeman, M. H., McIntyre, C. R., & Jackson, D. (2009). A critical and comprehensive review of boron in wood preservation. *105th Annual Meeting of American Wood Protection Association*, 19-21 April 2009, San Antonio, TX, USA. Volume 105, p. 279-294.
- [33]. Smith, D., & Williams, A. (1967). Wood preservation by the boron diffusion process-The effect of moisture content on diffusion time. *Journal of the Institute of Wood Science*, 22(4), 3-10.
- [34]. Williams, L. H., & Amburgey, T. L. (1987). Integrated protection against lyctid beetle infestations: I. Resistance of boron-treated wood to insect and fungal attack. *Forest Products Journal*, 37(2), 10-17.
- [35]. Freitag, C., & Morrell, J. J. (2005). Development of threshold values for boron and fluoride in non-soil contact applications. *Forest Products Journal*, 55(4), 97-101.
- [36]. Parks, J. L., & Edwards, M. (2007) Boron in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35, 81-114.
- [37]. Morrell, J. J., Freitag, C. M., & Love, C. S. (2015). *Improving the performance of wood poles*. (Annual Report), Oregon State University Utility Pole Research Cooperative.
- [38]. Kartal, S. N., Terzi, E., Soytürk, E. E., Bakır, D., & Köse, C. (2022). Evaluation of boron distribution from preservative pastes made from ulexite, copper and fluoride in Scots pine wood. *European Journal of Wood and Wood Products*, 80, 1497-1506.
- [39]. Konkler, M. J., Cappellazzi, J., Love, C. S., Freitag, C., & Morrell, J. J. (2019). Performance of internal remedial treatments on Douglas-fir poles: A large scale fieldtrial. *Forest Products Journal*, 69(4), 289-304.
- [40]. Beauford, W., Brown, A. M., & Dickinson, D. J. (1992). *A new approach to the maintenance of wooden railway sleepers (Final Report)*. (Document No IRG/WP/3724-92). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [41]. Beutel, P. J., & Evans, P. D. (2000). *Comparison of the diffusion of boron from two types of solid preservative rods into the heartwood of 3 Eucalyptus pole species*. International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP) Document No IRG/WP/00-30227. Stockholm, Sweden.
- [42]. Dietz, M. G., & Schmidt, E. L. (1987). *The efficacy of remedial treatments for controlling fungal decay in window millwork used in the United States*. (Document No IRG/WP/3432). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [43]. Dickinson, D. J., Morris, P. I., & Calver, B. (1988). *The secondary treatment of creosoted electricity poles with fused boron rods*. (Document No IRG/WP/3485). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [44]. Dirol, D. (1988). *Borate diffusion in wood from rods and liquid product: Application to laminated beams*. (Document No IRG/WP/3482). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [45]. Dirol, D., & Guder, J. P. (1989). *Diffusion of fused boron rods in top ends of poles*. (Document No IRG/WP/3518). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [46]. Edlund, M. L., & Henningsson, B. (1983). *A chemical and mycological evaluation of fused borate rods and a borate/glycol solution for remedial treatment of window joinery*. (Document No IRG/WP/3225). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [47]. Freitag, C.M., Rhatigan, R., & Morrell, J.J. (2000). *The*

effect of glycol additives on diffusion of boron through Douglas-fir. International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP) Document No IRG/WP/30235. Stockholm, Sweden.

boron and fluoride-based rods as remedial treatments in Douglas-fir poles. (Document No IRG/WP/95-30070). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).

- [48]. Freitag, C., Morrell, J. J., & Love, C. S. (2011). Long-term performance of fused borate rods for limiting internal decay in Douglas-fir utility poles. *Holzforschung*, 65, 429-434.
- [49]. Grundlinger, R., Messner, K., & Janotte, O. (1991). *Field evaluation determining the toxic effect and diffusion properties of Impel, Impresol, and TBTO capsules in I-joints (spruce) for pre-treatment application.* (Document No IRG/WP/3641). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [50]. Highley, T. L., & Ferge, L. (1995). *Movement of boron from fused boron rods implanted in southern pine, Douglas-fir, red oak, and white oak timbers.* (Document No IRG/WP/95-30061). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [51]. Highley, T. L., Finney, W., & Green III, F. (1994). *Borate diffusion from fused borate rods in Douglas-fir transmission poles.* (Document No IRG/WP/94-30042). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [52]. Highley, T. L., Green III, F., & Finney, W.F. (1996). *Distribution of boron from fused borate rods in Douglas-fir transmission poles.* Document No IRG/WP/96-30112. International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [53]. Konkler, M., Freitag, C., Love, C. S., & Morrell, J. J. (2014). *Potential for migration of boron from fused boron rods used as internal remedial treatments of utility poles.* (Document No IRG/WP/14-50301). International Research Group on Wood Protection (IRG/WP).
- [54]. Morrell, J. J., Sexton, C. M., & Archer, K. (1992). Diffusion of boron through selected wood species following application of fused borate rods. *Forest Products Journal*, 42(7/8), 41-44.
- [55]. Morrell, J. J., Love, C. S., & Freitag, C. M. (2011). Performance of a boron/fluoride rod for internal remedial treatment of Douglas-fir poles. *International Wood Products Journal*, 2(2), 71-74.
- [56]. Peylo, A., & Bechgaard, C. G. (2001). *Lifetime of Impel in poles: Maintenance cycles for utility poles.* (Document No IRG/WP/01-30258). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [57]. Rhatigan, R. G., Morrell, J. J., & Freitag, C. M. (2002). Movement of boron and fluoride from rod formulations into Douglas-fir heartwood. *Forest Products Journal*, 52(11/12), 38-42.
- [58]. Ruddick, J. N. R., & Kundzewicz, A. W. (1992). The effectiveness of fused borate rods in preventing or eliminating decay in ponderosa pine and Douglas-fir. *Forest Products Journal*, 42(9), 42-46.
- [59]. Militz, H. (1991). *Diffusion of bifluorides and borates from preservative rods in laminated beams.* (Document No IRG/WP/3644). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [60]. Morrell, J. J., & Schneider, P. F. (1995). *Performance of*
- [61]. Powell, M. A., Deldot, T., & McEvoy, C. (1998). *The effect of different concentrations of Polesaver rods on the survival of selected decay fungi in liquid culture.* (Document No IRG/WP/98-30166). International Research Group on Wood Preservation (IRG/WP).
- [62]. Cabrera, Y., & Morrell, J. J. (2007). *The effect of wood moisture content and rod dosage on movement of boron through Douglas-fir heartwood.* (Document No IRG/WP/07-40431). International Research Group on Wood Protection (IRG/WP).
- [63]. Morrell, J. J., Sexton, C. M., & Preston, A. F. (1990). Effect of wood moisture content on diffusion of boron from fused borate rods. *Forest Products Journal*, 40(4), 37-40.

YAZAR KILAVUZU

1. KAPSAM

Bor Dergisi, bor alanında aşağıda nitelikleri açıklanmış makaleleri Türkçe ve İngilizce olarak kabul etmektedir.

Araştırma Makalesi: Orijinal bir araştırmayı bulgu ve sonuçlarıyla yansıtan yazılardır. Çalışmanın özgün ve mutlaka uluslararası bilime katkısı olmalıdır.

Tarama Makalesi: Yeterli sayıda bilimsel makaleyi tarayıp, konuyu bugünkü bilgi ve teknoloji düzeyinde özetleyen, değerlendirme yapan ve bulguları karşılaştırarak yorumlayan yazılardır.

Her makale, konusu ile ilgili en az iki hakeme gönderilerek şekil, içerik, özgün değer, uluslararası literatüre ve bilime/teknolojiye katkı bakımından incelenir. Hakem görüşlerinde belirtilen eksikler tamamlandıktan sonra, dergide yayınlanabilecek nitelikteki yazılar, son baskı formatına getirilir ve yazarlardan makalenin son halinin onayı alınır. Dergide basıldığı haliyle makale içinde bulunabilecek hataların sorumluluğu yazarlara aittir.

Kabul edilen makaleler, ücretsiz olarak dergi internet sayfasında (online) ve/veya basılı şekilde yayınlanmaktadır.

2. BAŞVURU FORMLARI

Makale; Kapak Sayfası, Makale Kontrol Listesi Formu, Makale Metni, Telif Hakkı Devir Formu ve Benzerlik Oran Dosyası olmak üzere beş ayrı formdan oluşmalıdır. Başvurular da iletişimde bulunulacak yazar ve diğer yazarların iletişim bilgileri (adres, e-posta, cep ve sabit telefon no) kapak sayfasında verilmelidir.

3. GÖNDERİ KONTROL LİSTESİ

Başvuru sürecinde yazarlar gönderilerinin aşağıdaki listede bulunan tüm maddelere uygunluğunu kontrol etmelidirler, bu rehber uymayan başvurular değerlendirmeye alınmayacaktır.

1. Gönderilecek makale daha önceden yayınlanmadı ve/veya yayımlanmak üzere herhangi bir dergiye sunulmadı.
2. Makale Microsoft Office Word 2010 ve üzeri bir kelime işlemci ile hazırlandı.
3. Makale A4 sayfasında, kenar boşlukları, üstbilgi ve altbilgi boşlukları ve satır aralığı dergi formatına uygun olarak ayarlandı.

4. Ana başlıklar ve alt başlıklar İngilizceleriyle birlikte dergi formatına uygun olarak düzenlendi.
5. Tablolar dergi formatına uygun olarak hazırlandı, metin içerisinde bahsedildi, makalenin metin bölümüne yerleştirildi.
6. Şekiller dergi formatına uygun olarak hazırlandı, metin içerisinde bahsedildi, makalenin metin bölümüne yerleştirildi.
7. Eşitlik ve Reaksiyon numaralandırmaları sıralı olarak dergi formatına uygun olarak verildi.
8. Orijinal şekiller bütünüyle yazım kurallarına uygun hazırlandı.
9. Şekil boyutları formata uygun olacak biçimde düzenlendi.
10. Metin içinde şekiller ardışık numaralandı.
11. Kaynaklar yazım kurallarına uygun yazıldı.
12. Kaynaklar metin içinde ardışık sıralandı.
13. Kaynaklar metin sonunda, metin içinde verildiği sırada listelendi.
14. Türkçe makale başlığı/Özet/Anahtar kelimeler/Bölüm başlıkları/Tablo ve Şekil adlandırmaları ile İngilizce makale başlığı/Özet/Anahtar kelimeler/Bölüm başlıkları/Tablo ve Şekil adlandırmalarının birbirleri aynı olduğu kontrol edildi.
15. "Kapak Sayfası" oluşturuldu.
16. Telif Hakkı Devir Formu imzalandı ve gönderildi.
17. Muhtemel yazım hataları kelime işlemcinin "Yazım ve Dilbilgisi" denetimi ile kontrol edildi.
18. "Editöre Not" alanına makalenin özgün yönü ve makalenin bilime somut katkısı yazıldı.

4. TELİF HAKLARI

Makalelerin telif hakkı devri, dergi internet sayfasında sunulan Telif Hakkı Devir Formu doldurulup imzalanmak suretiyle alınır. Form imzalandıktan sonra "ek dosyaları yükle" bölümünde PDF olarak yüklenmelidir. Bu formu göndermeyen yazarların makaleleri basılamaz.

5. GİZLİLİK BEYANI

Bu dergi sitesindeki isimler ve elektronik posta adresleri bu derginin belirtilen amaçları doğrultusunda kullanılacaktır ve diğer amaçlar veya başka bir bölüm için kullanılmayacaktır.

YAZIM KURALLARI

GENEL BİLGİ

Makale; Kapak Sayfası, Makale Kontrol Listesi Formu, Makale Metni, Telif Hakkı Devir Formu ve Benzerlik Oran Dosyası olmak üzere beş ayrı formdan oluşmalıdır. Başvurular da iletişimde bulunulacak yazar ve diğer yazarların iletişim bilgileri (adres, e-posta, cep ve sabit telefon no) kapak sayfasında verilmelidir.

KAPAK SAYFASI

Başvuru esnasında yazar isimleri ayrı bir dosya olarak yüklenen Kapak Sayfası hazırlanmalı ve online olarak dergimizin internet sayfasına ayrı bir dosya olarak yüklenmelidir. İlk başvuru esnasında yazarları sadece dergi editörlerimiz görebilecektir.

Makalenin başlığının ilk harfi büyük ve diğerleri küçük harflerle sayfaya ortalı olarak yazılmalıdır. Başlık metne uygun, kısa ve açık olmalıdır. Başlığın altına, makalenin yazar ya da yazarlarının adı, soyadı, e-posta adresleri, posta adresleri, posta kodu ve ORCID numaraları yazılmalıdır.

İngilizce makale başlığı: Makaleyi kapsayıcı ve anlaşılır bir başlık kullanılmalıdır. Başlık büyük harfle başlamalı ve diğer tüm harfleri küçük yazı karakterinde yazılmalıdır. Başlık, gerektiğinde standart kısaltmalarla birlikte en çok 15 kelimeden oluşmalıdır.

Türkçe makale başlığı: İngilizce makale başlığıyla uyumlu olmalıdır.

Yazar adları ve adres bilgileri: Yazar adlarının ve soyadlarının ilk harfleri büyük diğer tüm harfleri küçük olacak şekilde yazılmalıdır. Çalışmanın yürütülmüş olduğu yer yazar isimlerinden sonra gelmelidir. Yazarı ve çalışmanın yürütüldüğü yeri ilişkilendirebilmek amacıyla yazarın soyadından sonra ve çalışmanın yürütülmüş olduğu yerden önce üstsimgesi (1, 2, 3 vb.) ile numaralandırılmalıdır. Sorumlu yazar, soyadından sonra " * " simgesi ile belirtilmelidir. Adres bilgileri içerisinde çalışmanın yürütüldüğü yer, şehir, posta kodu ve ülke adı yer almalıdır. Adres bilgilerinden sonraki satıra her bir yazarın e-posta adresi yazar isimlerinin sırasına uygun olarak verilmelidir.

Özet: Ana metne atıf yapmadan makalenin konusu anlaşılır bir şekilde özetlemelidir. Özet 220 kelimeyi geçmemelidir. Standart olmayan kısaltmalar ilk kullanıldığında tam olarak yazılmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Özetten hemen sonra gelmelidir. En fazla 5 anahtar kelime, harf sırasıyla verilmelidir. Anahtar Kelimeler konuyu açıklayıcı kelimelerden seçilmelidir. Her bir anahtar kelime ", " ile ayrılmalıdır. Anahtar kelimeler cümle içermemelidir.

Abstract: Özette verilen metnin İngilizceye çevrilmesiyle oluşturulmalıdır. Ondalıklı sayılar kullanılıyorsa bu sayıların Türkçe Özette " , " İngilizce özetinde " . " olmasına dikkat edilmelidir.

Key Words: İngilizce özetten sonra verilmelidir. Türkçe anahtar kelimelerle uyumlu olmalıdır. Konu ile ilgili en çok 5 anahtar kelime alfabetik olarak yazılmalıdır.

MAKALE KONTROL LİSTESİ FORMU

Makalenin metin bölümünün dergi yazım kurallarına uygunluğunun kabul edildiğini gösteren formdur. Başvurular yapılmadan önce Makale Kontrol Formunun doldurulması gerekmektedir. Kontrol formu makalenin ilk sayfası olarak verilmelidir. Dergi formatına uygun olmayan veya kontrol listesi doldurulmamış olan başvuru değerlendirilmeye alınmayacaktır.

MAKALE METNİ

Makale Kontrol Listesi Formundan hemen sonra Makale Metni başlamalıdır. Makaleler aşağıda verilen detaylar göz önünü alınarak hazırlanmalıdır.

- Makalenin metin bölümü Times New Roman 12 punto Yazı Tipi karakterinde, Microsoft Office Word 2010 ve üzeri bir kelime işlemci ile hazırlanması ve Microsoft Office Word'un Yazım ve Dilbilgisi bölümünden yazım hatalarının kontrol edilmesi ve düzeltilmesi gerekmektedir.
- Makale tek sütun halinde mümkün olduğunca yalın olarak, 2,5 cm kenar boşlukları kullanılarak A4 sayfasında oluşturulmalıdır.
- Makale düzenlenirken sayfa düzeninin değiştirilmemesi gerekmektedir.
- Satır aralıkları 1,5 olarak ayarlanmalı ve paragraflar arasında bir satır boşluk bırakılmalıdır. Paragraflar öncesi veya sonrasında otomatik aralık bırakılmamalıdır.
- Sayfa geçişlerinde bölüm sonları eklenmemeli ve tüm Makale tek bir bölümden oluşmalıdır.
- Tüm başlıkların yanında İngilizce karşılıkları parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Makale metni referanslar dahil araştırma makaleleri için 14.000 kelimeyi tarama makaleleri için ise 22.000 kelimeyi geçmemelidir.
- Tablolar ve Şekiller Dergimizin istemiş olduğu formata uygun olarak hazırlanmalıdır.
- Makale metni, ana başlıklarla bölümlere ayrılmalı ve her bölüm başlığı numaralandırılmalıdır. Numaralandırma işlemleri ana bölümler için 1.'den başlamalı ve tüm ana başlıklar (Özet, Teşekkür, Kaynaklar ve Ekler bölümleri hariç) için devam etmelidir. İkincil başlıklar ana bölüm numaralandırmasına uygun olarak 1.1., 1.2., 1.3., ... şeklinde devam etmelidir. Üçüncü başlıklar ikinci başlıklara uygun olarak 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... şeklinde devam etmelidir.

Örnek bir makale formatı aşağıda verilmiştir:

Kapak sayfası

1. Giriş (Introduction)
2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)
3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)
4. Sonuçlar (Conclusions)
5. Simgeler (Symbols)
- Teşekkür (Acknowledgment)
- Kaynaklar (References)
- Ekler (Appendices)

1. Giriş (Introduction)

Detaylı bir literatür özeti, çalışmanın amacını ve kurulmuş olan hipotezi içermelidir. Kaynaklar toplu olarak ve aralıklı verilmemeli (örnek [1-5] veya [1, 2, 3, 5, 8]), her kaynağın çalışmaya katkısı irdelenmeli ve metin içerisinde belirtilmelidir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

Yürütülmüş olan çalışma deneysel bir çalışma ise deney prosedürü/metodu anlaşılır bir şekilde açıklanmalıdır. Teorik bir çalışma yürütülmüşse teorik metodu detaylı bir şekilde verilmelidir. Yapılan çalışmada kullanılan metod daha önce yayınlanmış bir metod ise diğer çalışmaya atıf yapılarak bu çalışmanın diğer çalışmadan farklı belirtilmelidir.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Elde edilen verilen açık ve öz bir şekilde verilmelidir. Elde edilen tüm veriler literatür ile karşılaştırılmalıdır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Elde edilen verilen açık ve öz bir şekilde verilmelidir. Elde edilen tüm veriler literatür ile karşılaştırılmalıdır.

5. Simgeler (Symbols)

Makalede kullanılan imgeler açıklamalarıyla birlikte alfabetik sıraya uygun olarak düzenli bir şekilde verilmelidir. Kullanılan diğer imgeler alfabetik sıralamadan sonra gelebilir. Gerektiğinde "Yunan Harfleri", "Alt İndis" gibi alt başlıklar kullanılabilir.

Teşekkür (Acknowledgment)

Makalenin sonunda ve kaynaklar bölümünden önce verilir.

Kaynaklar (References)

- Basılmış kaynakların DOI ve ISBN numarası belirtilmelidir.
- İnternet sitesi adresleri (URL) kaynak olarak verilmemelidir. Ancak metin içerisinde verinin geçtiği yerde veriden sonra belirtilebilir.
- Kaynaklar listesi metin içerisinde kullanılma sırasına uygun olarak numaralandırılmalıdır.
- Kaynaklar, "APA Publication Manual, Seventh Edition" kurallarına uygun olarak hazırlanmalıdır.
- Kaynaklar İngilizce olarak hazırlanmalıdır. Türkçe kaynakların İngilizce karşılıkları köşeli parantez içerisinde belirtilmelidir.

Kaynaklar için örneklere <https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples> adresinden ulaşılabilir.

Kaynaklar için örnekler aşağıda verilmiştir:

- **Kaynak bir makale ise:** Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). Makalenin tam başlığı. *Derginin Tam Adı*, Cilt no (Sayı no), makalenin başlangıç ve bitiş sayfa no.

Uysal, İ., Yılmaz, B., & Evis, Z. (2020). Boron doped hydroxyapatites in biomedical applications. *Journal of Boron*, 5(4), 192-201.

- **Kaynak yazarı verilen bir kitap ise:** Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). *Kitabın Adı*. (cilt no, varsa editörü). Yayınevinin adı. ISBN veya DOI numarası.

Yünlü, K. (2019). *Bor: Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları*. [Boron: Its Compounds, Synthesis Methods, Properties and Applications] (2nd Ed.). Aydıllı Advertising Agency. ISBN 978-605-5310-93-6.

- **Kaynak editörü verilen bir kitap ise:** Editörün soyadı, Adının baş harfi (Eds.). (Yıl). *Kitabın Adı*. (cilt no). Yayınevinin adı. ISBN veya DOI numarası.

Korkmaz, M. (Eds.). (2020). *Bor ve İnsan Sağlığı [Boron and Human Health]*. Kuban Printing and Publishing. ISBN 978-605-9516-69-3.

- **Kaynak kitaptan bir bölüm ise:** Bölüm yazarının soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). *Kitabın Adı*. In bölüm editörünün Soyadı, Adının baş harfi (Eds.), *Bölümün Adı* (Varsa cilt no, alıntılanan sayfalar). Yayınevinin adı.

Hakkı, S., & Nielsen, F. N. (2020). Boron and Human Health., Anti-Inflammatory and Anti-Microbial Potentials of Boron in *Medicine and Dentistry* (pp. 67-82). Nobel Academical Publishing, Education, Consultancy Ltd.

- **Kaynak basılmış tez ise:** Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). *Tez Başlığı* [Tezin kategorisi, Üniversite]. Tezin kayıtlı olduğu arşiv. Varsa tezin bağlantısı.

Akbaba, S. (2018). *Biopolymer modified polypropylene mesh for hernia treatment* [M. Sc. thesis, Middle East Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 527833).

- **Kaynak kongreden alınmış bir tebliğ ise:** Yazarın soyadı, Adının baş harfi. (Yıl). Tebliğin adı. *Kongrenin Adı*, Yapıldığı yer, Tebliğin başlangıç ve bitiş sayfa no.

Akbaba, S., Atila, D., Tezcaner, T., & Tezcaner A. (2018). *BIOMED2018-TR 23. Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu [BIOMED2018-TR 23rd Biomedical Science and Technology Symposium]*, Turkey, p. 43.

Ekler (Appendices)

Makaledeki ekler EK A (Appendix A), EK B (Appendix B) ve EK C (Appendix C) vb. olarak adlandırılmalıdır. Ekler içerisindeki denklem numaralandırmaları A1, A2, A3 vb. olarak, Tablo ve Şekil numaralandırmaları Tablo A1, Tablo A2, Şekil A1, Şekil A2 vb. olarak adlandırılmalıdır.

Diğer Hususlar

Eşitlik Numaraları: Metin içerisinde eşitlikler Eş. 1, Eş. 2 şeklinde verilmelidir. Eşitlik numaralandırmaları parantez içerisinde (1), (2), (3) vb. olarak, reaksiyon numaralandırmaları (R1), (R2), (R3) vb. olarak numaralandırılmalıdır.

Birimler: Metin, şekil ve tablo içerisinde SI birim sistemi kullanılmalıdır.

Şekiller ve Tablolar:

- Tablo içermeyen bütün görüntüler (fotoğraf, çizim, diyagram, grafik, harita vs.) şekil olarak belirtilir.
- Tablo ve şekiller metin içinde geçişlerine göre numaralandırılmalı, bütün tablo ve şekiller ilgili paragraftan hemen sonra verilmelidir. Tablo ve şekillerin her birinin metin içerisinde bahsedildiğinden emin olunmalıdır.
- Tablo başlıkları tablonun üstüne ve şekil başlıkları şeklin altına konulmalıdır. Tabloların ve Şekillerin Türkçe başlıklarından sonra İngilizce başlıkları parantez içerisinde verilmelidir.
- Makaleye eklenecek şekiller (fotoğraf, çizim, diyagram, grafik, harita vs.) mutlaka yüksek çözünürlükte (300dpi veya üstü) olmalıdır. Kabul edilen görüntü formatları jpeg, png, tiff, bmp, eps, wmf, emf veya pdf'dir. Dosya boyutları 1 Mb'tı geçmemelidir.
- Boyutlandırma işlemi orijinal veri üzerinde yapılmalıdır. Eksen başlıkları, etiketlendirme ve açıklamaları (metin kutusu, oklar, üste resim vb. şekilde) Word içerisinde yapılmamalıdır. Grafik, Word belgesine tek bir öge halinde eklenmelidir.
- Tablolar resim olarak verilmemelidir. Büyük tabloların tek bir sayfaya sığması tercih edilir. Şekillerde el yazısı kullanılmamalıdır. Renkli fotoğraflar kabul edilebilir ancak baskı siyah-beyaz formata olacaktır. Grafiklerin siyah-beyaz baskıda belirgin olabilmesi için uygun simgelerin kullanılmasına özen gösterilmelidir.

Yapısal Diyagramlar ve Matematiksel Denklemler: Molekül yapılarının yanı sıra matematiksel denklemler metin içinde ait oldukları yerde çizilmiş veya yazılmış olmalı ve ayrı bir satırda gösterilmelidir. Bu molekül yapıları veya matematiksel denklemler sağ yanında ve parantez içinde numaralandırılarak daha sonraki kullanımlarda bu numaralara atıf yapılmalıdır.

Eşitlikler ve denklemler için MS Word Equation Editor fonksiyonu, simgeler için ise MS Word'de Insert/Symbol fonksiyonu kullanılmalıdır.

TELİF HAKKI DEVİR FORMU

Yazıların telif hakkı devri, dergi internet sayfasında sunulan form doldurulup imzalanmak suretiyle alınır. İmzalı Telif Hakkı Devir Formunu göndermeyen yazarların yayınları değerlendirilmeye alınmaz.

BENZERLİK ORAN DOSYASI

Makalenizin referanslar bölümü dahil Tam Metni "iThenticate" veya "Turnitin" programları ile taranmalıdır. İlgili programdan alacağınız benzerlik oranı sonucunun PDF formatında sistemimize yüklenilmesi gerekmektedir.

AUTHOR'S GUIDE

1. SCOPE

Journal of Boron; accepts articles in the field of boron, whose qualifications are explained below, in Turkish and English.

Research Article: These are articles that reflect an original research with its findings and results. The study must be original and must contribute to international science.

Scan Article: These are articles that scan a sufficient number of scientific articles, summarize the subject at the current knowledge and technology level, evaluate and compare the findings.

Each article is sent to at least two referees on its subject and has it examined in terms of form, content, original value, contribution to international literature and science / technology. After the deficiencies stated in the referee opinions are completed, the articles that can be published in the journal are brought to the final print format and the approval of the final version of the article is obtained from the authors. The responsibility of the errors that may be found in the article as it is printed in the journal belongs to the authors.

Accepted articles are published free of charge on the journal's website (online) and/or in print.

2. APPLICATION FORMS

It should consist of five separate forms: Cover Page of Article, Article Checklist Form, Article Text, Copyright Form and Similarity Ratio File. Contact information (address, e-mail, mobile and fixed phone number) of the author and other authors to be contacted during the applications must be given on the cover page.

3. SUBMISSION CHECKLIST

During the application process, authors must check the compliance of their submissions with all the items in the list below, applications that do not comply with this guideline will not be evaluated.

1. The article to be sent has not been published before and/or has not been submitted to any journal for publication.
2. The article was prepared using Microsoft Office Word 2010 or higher word processor.
3. Margins, header and footer spacing and line spacing on the A4 page of the article have been adjusted according to the journal format.

4. Main headings and sub-headings were arranged in accordance with the journal format, together with their English translations.
5. The tables were prepared in accordance with the journal format, they were mentioned in the text and placed in the text section of the work.
6. Figures were prepared in accordance with the journal format, they were mentioned in the text, and placed in the text section of the work.
7. Equation and Reaction numbers were given in order in accordance with the journal format.
8. Original figures were prepared entirely in accordance with the spelling rules.
9. Figure sizes are arranged to fit the format.
10. Figures in the text are numbered consecutively.
11. References are written according to the spelling rules.
12. References are listed consecutively in the text.
13. References are listed at the end of the text, in the order given in the text.
14. It was checked that Turkish Article Title / Abstract / Keywords / Section Titles / Table and Figure titles and English Article Title / Abstract / Keywords / Section Titles / Table and Figure titles are the same.
15. The "Cover Page" containing the title of the work, the names of the authors and contact information was created.
16. The Copyright Form was signed and sent.
17. Possible spelling errors were checked with the word processor's "Spelling and Grammar" check.
18. The original aspect of the article and its concrete contribution to science are written in the "Note to the Editor" field.

4. COPYRIGHTS

The copyright transfer of the articles is taken by filling and signing the Copyright Transfer Form presented on the journal website. After the form is signed, it should be uploaded as PDF in the "upload additional files" section. Works of authors who do not submit this form cannot be published.

5. PRIVACY NOTICE

Names and e-mail addresses on this journal site will be used in line with the stated purposes of this journal and will not be used for other purposes or any other section.

WRITING RULES

GENERAL INFORMATION

An article is composed of 5 individual forms which are cover page, article checklist form, article manuscript, copyright transfer form and plagiarism score file. Contact information (address, e-mail address and phone number) of the corresponding author must be given in cover letter.

COVER PAGE

A cover page must be prepared and submitted to journal's webpage as an individual file. Author information will be visible only to journal editors during initial application.

Title of the article must start with a capital letter and centered to the page. The title must be brief, clear and appropriate for the manuscript. Name, surname, e-mail, affiliation, postal code, city and ORCID number of author(s) must be given below the title.

Title of the article in English: An inclusive and understandable title must be used. The title must start with a capital letter and the rest must be lowercase. The title must be no longer than 15 words including required standard abbreviations.

Title of the article in Turkish: Must be in concordance with the Turkish title.

Author Names and Address Information: Authors' names and surnames must start with a capital letter. Author names are followed by the institution where the author is affiliated. Uppercase numbers must be used in order to relate the author to the institution. Corresponding author must be denoted with the asterisk sign " * ", after their surname. Address information must include institution, city, postal code and country name. E-mail address must be added after the address line for all authors, according to author order.

Abstract: Topic of the article must be summarized without citing the article. An abstract must not exceed 220 words. Non-standard abbreviations must be explained when used for the first time.

Keywords: Must be placed after abstract. Maximum 5 words must be given with alphabetical order. Keywords must be chosen from explanatory words about the topic. Every keyword must be separated from each other with " , ". Keywords must not include full sentences.

Abstract in English: Must be formed by translating the text in abstract. If decimal are used, " , " must be used for Turkish abstract and " . " must be used for English numbers.

Keywords in English: Must be placed after Abstract in English. Must be in concordance with Turkish keywords. Maximum of 5 words must be written with the alphabetical order, about the topic.

ARTICLE CHECKLIST FORM

It is the form that shows approval of the article manuscript to the journal's writing rules. Article Checklist Form must be filled before submission. Article Checklist Form must be given as the first page of the manuscript. Applications that are not in accordance with the journal's format or submitted without Article Checklist Form will not be evaluated.

ARTICLE MANUSCRIPT

Article Manuscript must be placed after Article Checklist Form. Article manuscript must be prepared by considering details given below.

- Article manuscript must be prepared with Times New Roman font and 12 font size by using Microsoft Office Word 2010 or later version word processor. Misspellings and grammatical errors must be checked and corrected by using Microsoft Office Word's proofing errors section.
- Article manuscript must be prepared in A4 size page with 2.5 cm margins from each side, as a single column.
- Page order must not be changed when article is reviewed.
- Line and paragraph spacing must be set to 1.5 and there must be 1 line space between paragraphs. There must be no automatic line spacing before and after paragraphs.
- There must be no page breaks between pages and whole manuscript must consist of a single section.
- In case the article is in Turkish, translation of all headings must be given in parentheses.
- The manuscript must not exceed 14,000 words for research articles and 22,000 for review articles including references.
- Tables and figures must be prepared according to the journal's requirements.
- The manuscript must be divided into main sections and each section must be numbered. Numbering must start from 1 and go on for all main sections (Except for Abstract, Acknowledgements, References and Appendices sections). Secondary headings must be numbered as 1.1., 1.2., 1.3., etc. in concordance with main headings. Tertiary headings must be numbered as 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., etc. in concordance with secondary headings.

Manuscript format sample is given below:

Cover page
1. Introduction
2. Materials and Methods
3. Results and Discussion
4. Conclusions
5. Symbols
Acknowledgments
References
Appendices

1. Introduction

Must include detailed literature review, purpose and hypothesis of the conducted study. Contribution of a reference must be examined and placed individually in the manuscript, must not be given collectively.

2. Materials and methods

If the manuscript is for a research article, experimental methods must be explained in an understandable and detailed manner. Theoretical approach must be explained in detail, if a theoretical study was conducted. If the method that was used is already published, related source must be cited and differences must be pointed.

3. Results and discussion

Obtained data must be presented clearly. Data interpretation and literature comparison must be done.

4. Conclusions

Main conclusions of the conducted study must be given briefly.

5. Symbols

Symbols that are used in the manuscript must be given with an alphabetical order. Other symbols can be given after the alphabetical order. Greek letters and subscripts can be used, if required.

Acknowledgment

Acknowledgements is given after the manuscript and before the references.

References

- DOI or ISBN numbers of published sources must be given.
- Webpages (URL) must not be used as a reference. They can be used only in manuscript after data.
- References must be numbered with the same order as mentioned in the manuscript.
- References must be prepared according to "APA Publication Manual, Seventh Edition" rules.
- References must be prepared in English. English translation of Turkish sources must be denoted with square brackets.

Sample references can be found from the URL address <https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

- **If the source is an article:** Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). Article's full title. *Journal's Full Title*, Volume number (Issue number), Page numbers.

Uysal, İ., Yılmaz, B., & Evis, Z. (2020). Boron doped hydroxyapatites in biomedical applications. *Journal of Boron*, 5(4), 192-201.

- **If the source is a book with author:** Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). *Book's Name*. (Volume number, Editor, if present). Publisher. ISBN or DOI number.

Yünlü, K. (2019). *Bor: Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları*. [Boron: Its Compounds, Synthesis Methods, Properties and Applications] (2nd Ed.). Aydıli Advertising Agency. ISBN 978-605-5310-93-6.

- **If the source is a book with editor:** Editor's Last Name, Initial of Editor's First Name (Eds.). (Year). *Book's Name*. (Volume number). Publisher. ISBN or DOI number.

Korkmaz, M. (Eds.). (2020). *Bor ve İnsan Sağlığı [Boron and Human Health]*. Kuban Printing and Publishing. ISBN 978-605-9516-69-3.

- **If the source is a chapter from a book:** Chapter Author's Last Name, Initial of Chapter Author's First Name. (Year). *Book's Name*. In Last Name of Chapter's Editor, First Name of Chapter's Editor (Eds.), *Chapter's Name* (Volume number if present, Pages). Publisher.

Hakkı, S., & Nielsen, F. N. (2020). Boron and Human Health., *Anti-Inflammatory and Anti-Microbial Potentials of Boron in Medicine and Dentistry* (pp. 67-82). Nobel Academical Publishing, Education, Consultancy Ltd.

- **If the source is a published thesis:** Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). *Thesis title* [Thesis category, University]. Archive that the thesis is registered (Thesis Number). Link to the thesis, if present.

Akbaba, S. (2018). *Biopolymer modified polypropylene mesh for hernia treatment* [M. Sc. thesis, Middle East Technical University]. Council of Higher Education Thesis Center (Thesis Number 527833).

- **If the source is from a conference proceeding:** Author's Last Name, Initial of Author's First Name. (Year). Name of the proceeding. *Name of the Conference*, Place of the Conference, Proceeding page numbers.

Akbaba, S., Atila, D., Tezcaner, T., & Tezcaner A. (2018). BIOMED2018-TR 23. *Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu [BIOMED2018-TR 23rd Biomedical Science and Technology Symposium]*, Turkey, p. 43.

Appendices

Appendices in the manuscript must be named as AP A (Appendix A), AP B (Appendix B) and AP C (Appendix C) etc. Equation numbering within the appendix must be as A1, A2, A3 etc., whereas Table and Figure numbering must follow as Table A1, Table A2, Figure A1, Figure A2 etc.

Other Issues

Equality Numbers: Equations in the manuscript must be given as Eq. 1, Eq. 2. Equations must be numbered in brackets as (1), (2), (3), etc., and reaction numbers as (R1), (R2), (R3), etc.

Units: The SI unit system must be used in the text, figures and tables.

Figures and Tables:

- All images (photographs, drawings, diagrams, graphs, maps, etc.) that do not contain tables are considered as figures.
- Each table and figure must be numbered according to their transition in the text, and all tables and figures must be given right after mentioned paragraph in manuscript. It must be made sure that each table and figure was mentioned in the text.
- Table captions must be placed above the table and figure captions must be placed under the figure. Table and figure captions must also be noted in English and given in parentheses if the manuscript is in Turkish.
- Figures (photograph, drawing, diagram, graphic, map, etc.) to be added to the article must be at high resolution (300dpi or higher). Accepted image formats are jpeg, png, tiff, bmp, eps, wmf, emf or pdf. File sizes must not exceed 1 Mb.
- The sizing process must be done on the original data. Axis titles, labelling and explanations (such as text box, arrows, picture on top, etc.) must not be added with Word. The plot must be added to the Word document as a single element.
- Tables must not be added as pictures. Large tables are preferred to be fit in a single page. Handwriting must never be used in figures. Although colorized figures are acceptable, printing will be done in black-white format. Appropriate symbols must be used in order for figures to be prominent in black-white printing.

Structural Diagrams and Mathematical Equations: Mathematical equations as well as molecular structures must be drawn or written where they belong in the text and displayed on a separate line. These molecular structures or mathematical equations must be numbered on the right side and in parentheses for later referring.

MS Word Equation Editor function must be used for equations, and Insert/Symbol function in MS Word for symbols.

COPYRIGHT FORM

Copyright transfer of the articles is taken by filling and signing the form presented on the journal website. The publications of the authors who do not send the signed Copyright Form will not be evaluated.

SIMILARITY RATIO FILE

The manuscript, excluding the references section, must be scanned using the "iThenticate" or "Turnitin" programs. The similarity ratio result received from the relevant program must be uploaded to system in PDF format. It is expected that similarity ratio is not more than 10%.

İÇİNDEKİLER/CONTENTS

Grafit/PTFE destekli bor takviyeli çinko oksit elektrot üretimi ve borun süper kapasitör performansına etkisiAyça Tanrıverdi, Saniye Tekerek	1
Sıçanlarda borik asit, kalsiyum fruktoborat ve potasyum bor sitratın kemik sağlığı ve sistemik inflamatuvar belirteçler üzerine etkisiSevgi Karabulut Uzunçakmak	9
Influence of boron-bearing fillers on flame retardancy properties of huntite hydromagnesite-filled ductile PLA biocomposites..... Aysegul Erdem, Mehmet Dogan	16
Investigation of shielding properties of nuclear reactor control rod material boron carbide..... Sinem Uzun	25
Borates in remedial treatments for timber in service Saip Nami Kartal, Jeffrey J. Morrell	31

TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok, 06530, Ankara

Tel: (0312) 201 36 00

Faks: (0312) 219 80 55

e-mail: boren.journal@tenmak.gov.tr

web:<https://dergipark.org.tr/boron>