

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PÜSKÜRTMELİ KURUTMA TEKNİĞİ İLE ZnO-PVA KOMPOZİT
TOZLARININ HAZIRLANMASI VE BU TOZLARIN YÜKSEK SICAKLIK
DAVRANIŞLARININ ETÜDÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şeyma DUMAN**

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Müh. ABD

Programı : Seramik Mühendisliği

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PÜSKÜRTMELİ KURUTMA TEKNİĞİ İLE ZnO-PVA KOMPOZİT
TOZLARININ HAZIRLANMASI VE BU TOZLARIN YÜKSEK SICAKLIK
DAVRANIŞLARININ ETÜDÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma DUMAN

(506061303)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Eylül 2009

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Burak ÖZKAL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. M. Lütü ÖVEÇOĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. Engin ERKMEN (MÜ)

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince, bana yol göstererek çalışmamı tamamlamamı sağlayan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a;

Yüksek lisans çalışmam süresince her türlü laboratuvar imkânı sağlayan hocam Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na;

Yaptığım çalışmalar boyunca her zaman yanımda olup bana destek olan sevgili arkadaşlarım Nida YILDIZ USLU, Kübra YUMAKGİL, Toygan SÖNMEZ, Aziz GENÇ, Sezen Seda YAKAR ve partikül malzemeler laboratuvarı üyeleri Araş. Gör. Hasan GÖKÇE, Araş. Gör. A. Umut SÖYLER, Araş. Gör. Demet TATAR'a teşekkür ederim.

Yaptığım deneysel çalışmalarda bana yol gösteren değerli arkadaşım Yüksek Müh. Nil ÜNAL'a;

Bütün numunelerimin taramalı elektron mikroskobu ile görüntülerinin alınmasını sağlayan Çiğdem ÇAKIR KONAK'a;

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında dolaylı olarak katkı sağladığım ve imkanlarından yararlandığım TÜBİTAK 107M505 projesi vesilesiyle desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Tüm eğitim yaşantımda bana destek olan annem Şermin DUMAN, babam Mehmet DUMAN ve kardeşim Enis DUMAN'a şükranlarımı sunarım.

Eylül 2009

Şeyma DUMAN

Seramik Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
2. SERAMİK MALZEMELERE GENEL BAKIŞ.....	5
2.1 Seramiklerin Sınıflandırılması.....	6
2.1.1 Geleneksel seramikler.....	8
2.1.2 İleri teknoloji seramikleri.....	9
2.1.2.1 Yapısal seramikler.....	9
2.1.2.2 Fonksiyonel seramikler.....	11
2.2 Seramiklerin Üretim Süreçleri.....	14
2.3 Türkiye'deki İleri Seramik Endüstrisinin Durumu.....	17
3. ÇİNKO OKSİT (ZnO).....	21
3.1 ZnO Toz Üretimi.....	21
3.1.1 Amerikan yöntemi.....	21
3.1.2 Fransız yöntemi.....	21
3.2 ZnO'nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	22
3.3 ZnO'nin Kristal Yapısı.....	22
3.4 ZnO'nin Kullanım Alanları.....	23
3.4.1. ZnO seramik saristörler.....	23
3.4.2 Antibakteriyel seramikler.....	24
3.5 Sıcaklık Değişiminin ZnO Üzerine Etkilerinin İncelenmesi	25
4. GRANÜLASYON VE PÜSKÜRTMELİ KURUTMA.....	27
4.1 Granülasyon.....	27
4.2 Püskürtmeli Kurutma.....	28
4.2.1 Püskürtmeli kurutucu çalışma prensipleri.....	28
4.2.2 Kütle ve ısı transferi ile sıvı-hava karışımı.....	32
4.2.3 Seramik malzemelerde püskürtmeli kurutma.....	33
5. SİNERLEME.....	37
5.1 Katı Faz Sinterlemesi.....	39
5.2 Sıvı Faz Sinterleme Mekanizması.....	40
5.3 Termodinamik Faktörler.....	41
5.4 Sinterleme Sırasında Meydana Gelebilecek Problemler.....	42
5.5. Sinterleme Sonrası İşlemler.....	43
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR.....	45
6.1 Püskürtmeli Kurutucu	45
6.2 Presleme.....	47

6.3 Sinterleme.....	48
6.4 Karakterizasyon Çalışmaları.....	49
6.4.1 Partikül boyut ölçümü.....	49
6.4.2 Faz analizleri.....	50
6.4.3 Yüzey alanı ölçümleri.....	50
6.4.4 Yoğunluk ölçümleri.....	51
6.4.4.1 Tozların yoğunluk ölçümleri.....	51
6.4.4.2 Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri.....	52
6.4.5 Taramalı elektron mikroskobu çalışmaları.....	52
6.4.6 Isıl analizler.....	53
6.4.7 Suda kaynatma metodu.....	54
6.4.8 Su absorpsiyon deneyi (su emme).....	54
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
7.1 Tozların Karakterizasyonu.....	60
7.1.1 Bağlayıcı miktarının etkisi.....	62
7.1.2 Çözücü miktarının etkisi.....	72
7.1.3 1/1 oranında hazırlanan karışımda çözücü miktarının etkisi.....	75
7.2 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu.....	78
8. SONUÇLAR.....	93
KAYNAKLAR.....	97
EK.....	101
ÖZGEÇMİŞ.....	107

KISALTMALAR

OM	: Optik Mikroskop
PK	: Püskürtmeli Kurutma
DTA	: Diferensiyel Termal Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işınları Difraktometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1 :	Enjeksiyon kalıp şekillendirmede işleme etki eden faktörler.....	16
Çizelge 5.1 :	Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler.....	38
Çizelge 6.1 :	Püskürtmeli kurutucunun tanımlanması.....	46
Çizelge 6.2 :	Ürün akış diyagramının tanımlanması.....	47
Çizelge 7.1 :	Başlangıç ZnO ve PVA tozları için partikül boyut ölçümü sonuçları.....	61
Çizelge 7.2 :	Püskürtülmüş ZnO-PVA tozların partikül boyutları	64
Çizelge 7.3 :	ZnO-PVA kompozit tozların yüzey alanı ölçümleri.....	65
Çizelge 7.4 :	Farklı miktarlarda PVA ile hazırlanan kompozit tozların % verim sonuçları.....	66
Çizelge 7.5 :	15 gr ZnO ve 0.25 gr PVA ile hazırlanan kompozit tozlarının standart sapma sonuçları	67
Çizelge 7.6 :	15 gr ZnO ve 0.5 gr PVA ile hazırlanan kompozit tozlarının standart sapma sonuçları	67
Çizelge 7.7 :	15 gr ZnO ve 1 gr PVA ile hazırlanan kompozit tozlarının standart sapma sonuçları.....	68
Çizelge 7.8 :	ZnO-PVA kompozit tozların görünür ve gerçek yoğunluk değerleri	70
Çizelge 7.9 :	ZnO tozunun ve ZnO-PVA kompozit tozlarının % ağırlık kaybı.....	72
Çizelge 7.10 :	Farklı miktarlarda saf su ile hazırlanan kompozit tozların % verim sonuçları	74
Çizelge 7.11 :	Farklı miktarlarda saf su ve maksimum PVA ile hazırlanan kompozit tozların % verim sonuçları.....	78
Çizelge 7.12 :	100 MPa için, PVA miktarı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri	80
Çizelge 7.13 :	200 MPa için, PVA miktarı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri	81
Çizelge 7.14 :	300 MPa için, PVA miktarı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri	81
Çizelge 7.15 :	100 MPa için, PVA miktarı ile su emme değişimleri.....	82
Çizelge 7.16 :	200 MPa için, PVA miktarı ile su emme değişimleri	83
Çizelge 7.17 :	300 MPa için, PVA miktarı ile su emme değişimleri.....	83
Çizelge 7.18 :	200 MPa'da pireslenip sinterlenen numunelere ait sertlik değerleri.....	91

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Seramiklerin sınıflandırılması.....	7
Şekil 2.2 : İleri teknoloji seramiklerin sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.3 : Şekillendirme yöntemlerinin şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.4 : Kuru pireslemedeki aşamalar: a) Kayma ve yeniden yerleşme, b) Tane ufalanması, c) Gözeneklerin azalması.....	15
Şekil 2.5 : a) Makro ve b) Mikro açıdan izostatik presleme.....	16
Şekil 2.6 : Enjeksiyon kalıpta şekillendirme.....	17
Şekil 2.7 : İleri seramik malzemeler: İşlev, uygulama ve örnekler.....	19
Şekil 3.1 : ZnO'in hegzagonal wurzit yapısı.....	23
Şekil 3.2 : ZnO varistör.....	24
Şekil 3.3 : Antibakteriyel özelliklere sahip ZnO malzemesi.....	25
Şekil 4.1 : Akışkan yataklı püskürtmeli kurutucu.....	27
Şekil 4.2 : Püskürtmeli kurutucunun şematik gösterimi.....	28
Şekil 4.3 : Püskürtme yöntemiyle hazırlanan tozun morfolojisi.....	29
Şekil 4.4 : Bağlayıcı ilavesi ile püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş granüller.....	30
Şekil 4.5 : Kurutma sırasında akışkan malzemedeki bir küresel damlacığın gelişiminin şematığı.....	31
Şekil 4.6 : Püskürtmeli kurutucularda damlacık-hava karışımlarının tipleri a) Paralel akım b) Ters akım c) Karışık akım.....	33
Şekil 4.7 : Seramiklerde püskürtmeli kurutma prosesi.....	35
Şekil 5.1 : Sinterleme esnasında, tozların birbirine kenetlenmesi ve gözenek miktarı ile gözenek morfolojisinin değişimi.....	37
Şekil 5.2 : Farklı sinterleme mekanizmalarının örnekleri.....	38
Şekil 5.3 : Sinterleme esnasında, katı hal malzeme taşınımı sonucu, boyun oluşumu ile tozların kenetlenmesi.....	40
Şekil 5.4 : Sinterleme sırasında meydana gelen boyun oluşumu için SEM görüntüleri.....	40
Şekil 5.5 : a) Katı hal sinterlemesi, b) Sıvı faz sinterlemesi sonrası elde edilen mikroyapılar.....	41
Şekil 5.6 : Tane büyümesi.....	42
Şekil 5.7 : Isıl dağlama sonrasında seramik malzemenin yüzeyi.....	43
Şekil 6.1 : a) Buchi TM Mini Spray Dryer (B290), b) Dehumidifier TM (B296).....	45
Şekil 6.2 : Püskürtmeli kurutucunun şematik gösterimi.....	46
Şekil 6.3 : Ürün Akış Diyagramı.....	46
Şekil 6.4 : Tek eksenli hidrolik el presi.....	48
Şekil 6.5 : Protherm TM bağlayıcı giderme fırını.....	48
Şekil 6.6 : Protherm standart oda TM fırınları.....	49

Şekil 6.7 :	Malvern instruments TM lazer partikül boyut ölçüm cihazı.....	50
Şekil 6.8 :	Bruker TM X ışınları difraktometresi.....	50
Şekil 6.9 :	Quantachrome TM yüzey alanı ölçüm cihazı.....	51
Şekil 6.10 :	Minyatür görünür yoğunluk ölçüm seti (Arnold Aparent Density).....	51
Şekil 6.11 :	Quantachrome TM yoğunluk ölçüm cihazı.....	52
Şekil 6.12 :	Precisa TM XB220A marka hassas terazi.....	52
Şekil 6.13 :	a) Jeol TM -JSMT330 taramalı elektron mikroskobu, b) Nikon TM metal optik mikroskobu.....	53
Şekil.6.14 :	TA instruments TM ısı analiz cihazı.....	53
Şekil 6.15 :	Manyetik karıştırıcı.....	54
Şekil 7.1 :	METOD-I için akış şeması.....	57
Şekil 7.2 :	METOD-II için akış şeması.....	58
Şekil 7.3 :	METOD-III için akış şeması.....	59
Şekil 7.4 :	Tozların hazırlanışından sonra yapılan deneysel çalışmalar için akış şeması.....	59
Şekil 7.5 :	a) 950 °C ve b)1400 °C için sinter rejimi.....	60
Şekil 7.6 :	Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri; a) ZnO ve b) PVA.....	60
Şekil 7.7 :	Başlangıç tozlarının partikül boyut dağılımları; a) ZnO ve b) PVA.....	61
Şekil 7.8 :	ZnO başlangıç tozu için XRD diyagramı.....	62
Şekil 7.9 :	Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek oluşturulan tozların kodlanması.....	62
Şekil 7.10 :	Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş ZnO-PVA tozların SEM görüntüleri; (a) ve (b) 15ZnO-0.25PVA, (c) ve (d) 15ZnO-0.5PVA, (e) ve (f) 15ZnO-1PVA.....	63
Şekil 7.11 :	Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek PK'dan geçirilmiş tozların partikül boyutları; (a) 15ZnO-0.25PVA, (b) 15ZnO-0.5PVA, (c) 15ZnO-1PVA, (d) 0.25 gr, 0.5 gr ve 1 gr miktarlarında PVA karşılaştırma.....	64
Şekil 7.12 :	ZnO-PVA kompozit tozların partikül boyut değişimlerini gösteren grafik.....	65
Şekil 7.13 :	ZnO-PVA kompozit tozların yüzey alanı değişimlerini gösteren grafik.....	65
Şekil 7.14 :	Farklı miktarlarda PVA ile hazırlanan kompozit tozların % verim grafiği.....	66
Şekil 7.15 :	Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş ZnO-PVA tozların SEM görüntüleri; (a) ve (b) 15ZnO-0.25 PVA sırasıyla 2. ve 6. Deney, (c) ve (d) 15ZnO-0.5PVA sırasıyla 2. ve 6. deney, (e) ve (f) 15ZnO-1PVA sırasıyla 2. ve 6. deney.....	69
Şekil 7.16 :	ZnO-PVA kompozit tozların görünür ve gerçek yoğunluklarının karşılaştırma grafiği.....	70
Şekil 7.17 :	Farklı miktarlarda PVA ilave ederek püskürtmeli kurutma yöntemi ile hazırlanmış tozların XRD diyagramları, (a) 15ZnO-0.25PVA, (b) 15ZnO-0.5PVA, (c) 15ZnO-1PVA.....	71
Şekil 7.18 :	Farklı miktarlarda PVA katkılarına sahip tozların DTA eğrileri	72

Şekil 7.19 :	Farklı miktarlarda saf su ilave edilerek oluşturulan tozların kodlanması.....	72
Şekil 7.20 :	PVA katkılı ZnO tozlarının SEM görüntüleri; (a) 15ZnO-1.5 PVA-50S, (b) 15ZnO-1.5PVA-100S, (c) 15ZnO-1.5PVA-250S.....	73
Şekil 7.21 :	15 gr ZnO ve 1.5 gr PVA ile hazırlanmış kompozit tozların partikül boyut dağılımı.....	74
Şekil 7.22 :	Farklı miktarlarda saf su ile hazırlanan kompozit tozların verim grafiği.....	74
Şekil 7.23 :	Farklı miktarlarda saf su ilave edilerek oluşturulan tozların kodlanması.....	75
Şekil 7.24 :	Farklı miktarlarda saf su ve maksimum PVA ile hazırlanmış ZnO-PVA kompozit tozların SEM görüntüleri; (a) ve (b) 5ZnO-5PVA-50S, (c) ve (d) 5ZnO-5PVA-100S, (e) ve (f) 5ZnO-5PVA-250S.....	76
Şekil 7.25 :	1/1 oranında ZnO/PVA ile hazırlanmış kompozit tozların partikül boyut dağılımı.....	77
Şekil 7.26 :	Polimer kompozit malzemesi.....	77
Şekil 7.27 :	Polimer kompozit malzemesinin SEM görüntüleri.....	77
Şekil 7.28 :	Farklı miktarlarda saf su ile hazırlanan kompozit tozların % verim grafiği.....	78
Şekil 7.29 :	Farklı miktarlarda PVA katkılı ZnO-PVA kompozit tozlarının sinterleme sonrası SEM görüntüleri; (a) ve (b) 950 °C’de 15ZnO-0.25PVA, (c) ve (d) 950 °C’de 15ZnO-1PVA, (e) ve (f) 1400 °C’de 15ZnO-0.25PVA, (g) ve (h) 1400 °C’de 15ZnO-1PVA.....	79
Şekil 7.30 :	100 MPa için, PVA miktarının ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk üzerine etkileri.....	80
Şekil 7.31 :	200 MPa için, PVA miktarının ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk üzerine etkileri.....	81
Şekil 7.32 :	300 MPa için, PVA miktarının ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk üzerine etkileri.....	82
Şekil 7.33 :	100 MPa için, PVA miktarının su emme üzerine etkileri.....	83
Şekil 7.34 :	200 MPa için, PVA miktarının su emme üzerine etkileri.....	83
Şekil 7.35 :	300 MPa için, PVA miktarının su emme üzerine etkileri.....	84
Şekil 7.36 :	Farklı miktarlarda PVA katkılı ZnO-PVA kompozit tozlarının sinterleme sonrası optik mikroskop görüntüleri; (a) ZnO, (b) 15ZnO-0.25PVA, (c) 15ZnO-0.5PVA, (d) 15ZnO-1PVA.....	85
Şekil 7.37 :	200 MPa’da farklı miktarlarda PVA katkılı ZnO-PVA kompozit tozlarının sinterleme sonrası SEM görüntüleri; (a) ve (b) ZnO, (c) ve (d) 15ZnO-0.25PVA, (e) ve (f) 15ZnO-0.5PVA, (g) ve (h) 15ZnO-1PVA.....	86
Şekil 7.38 :	0.25 gr PVA katkılı ZnO-PVA kompozit tozunun farklı presleme basınç altında sinterleme sonrası SEM görüntüleri; (a) 100 MPa, (b) 100 MPa, (c) 200 MPa, (d) 200 MPa, (e) 300 MPa, (f) 300 MPa.....	87
Şekil 7.39 :	100 MPa’a preslenip sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları; (a) ZnO, (b) 15ZnO-0.25PVA, (c) 15ZnO-0.5PVA, (d) 15ZnO-1PVA.....	88

Şekil 7.40 :	200 MPa'a preslenip sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları; (a) ZnO, (b) 15ZnO-0.25PVA, (c) 15ZnO-0.5PVA, (d) 15ZnO-1PVA.....	89
Şekil 7.41 :	300 MPa'a preslenip sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları; (a) ZnO, (b) 15ZnO-0.25PVA, (c) 15ZnO-0.5PVA, (d) 15ZnO-%1PVA.....	90
Şekil 7.42 :	Renk değişimleri; (a) Preslendikten sonraki görünüm, (b) Sinterlendikten sonraki görünüm.....	91
Şekil 7.43 :	200 MPa'da preslenip sinterlenmiş numunelerin sertlik ölçümleri.....	92
Şekil Ek.1 :	0.25 gr PVA ilave edilerek ZnO-PVA kompozit tozunun SEM görüntüleri, (a) 1000x, (b) 1500x ve (c) 2000x.....	102
Şekil Ek.2 :	0.5 gr PVA ilave edilerek ZnO-PVA kompozit tozunun SEM görüntüleri, (a) 1000x, (b) 1500x ve (c) 2000x.....	102
Şekil Ek.3 :	1 gr PVA ilave edilerek ZnO-PVA kompozit tozunun SEM görüntüleri, (a) 1000x, (b) 1500x ve (c) 2000x.....	105

PÜSKÜRTMELİ KURUTMA TEKNİĞİ İLE ZnO-PVA KOMPOZİT TOZLARININ HAZIRLANMASI VE BU TOZLARIN YÜKSEK SICAKLIK DAVRANIŞLARININ ETÜDÜ

ÖZET

Çinko oksit (ZnO), çinko bileşenli en önemli seramik malzemelerden biridir. Yüksek iyoniklik, elektriksel direncin kontrol edilebilirliği ve diğer yarı iletkenler arasında sinterlenmesinin kolay oluşu gibi özelliklere sahiptir. ZnO tozları, çoğunlukla varistörler, gaz sensörler, güneş pilleri, antibakteriyel seramikler, elektrik ve optik malzemeler gibi birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Püskürtmeli kurutma, genellikle su veya organik bazlı süspansiyon olan akışkan malzemeyi sıcak hava ortamına püskürterek kuru toza çeviren bir granülasyon işlemidir. Bu işlem, presleme uygulaması için granül oluşturulmasında kullanılan en yaygın metottur. Püskürtmeli kurutma, uygun bir bağlayıcı kullanılması ile küçük partiküllerin bir araya gelerek kompozit tozların üretilmesini mümkün kılmaktadır. Optimizasyon tipi ve bağlayıcı miktarı, püskürtmeli kurutulmuş granüllerin akışkanlık davranışını, sinterleme yoğunluğunu ve presleme davranışını belirleyen çok önemli parametrelerdir. Bütün bu özellikler sistemin sinterleme davranışını da etkilemektedir.

Bu çalışmada, püskürtmeli kurutma süresince ZnO-PVA sisteminin uygulama şartları ve katkı maddesi miktarları üzerine etkileri araştırılmış ve ZnO-PVA kompozit tozları başarıyla granül şekilde hazırlanmıştır. Sisteme ilave edilen bağlayıcı miktarının artması ile küresel partiküller haline getirilen ZnO-PVA kompozit tozlarının daha homojen bir mikroyapı sağladığı gözlenmiştir. Bu kompozit tozların fiziksel özellikleri ve yüksek sıcaklık davranışları karakterize edilmiş ve preslenmiş olarak da sinterleme davranışları araştırılmıştır. Püskürtmeli kurutma sırasında ZnO/PVA oranının etkisi granülasyon davranışı için önemli bir parametredir ve sistemin presleme ve sinterleme davranışını oldukça etkilemektedir.

PREPARATION OF ZnO-PVA COMPOSITE POWDERS WITH SPRAY DRYING TECHNIQUE AND STUDY OF HIGH TEMPERATURE BEHAVIOUR OF THESE POWDERS

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is one of the most important ceramic materials with in having zinc content. It has important properties such as high ionicity, controllability of electrical resistance and better sinterability compared to other semiconductory. ZnO powders have been used in many applications such as varistors, gas sensors, solar cells, antibacterial ceramics, electrical and optical materials.

Spray drying is a granulation process where the slurry which is generally water or organic based suspension be transformed to dry powder by spraying it into a hot drying medium. This process is a widely used method of producing granulated feed material for compaction processes. Spray drying enables the fabrication of composite powder by aggregation of any kind of small particles using an appropriate organic binder. Optimization of the type and amount of binder is very important parameter which determines the flowability, bulk density, and compaction behavior of spray dried granules. All these properties also affect the sintering behavior of the system if the final usage requires bulk material.

In this study effects of additive amounts and processing conditions during spray drying of ZnO-PVA system have been investigated and ZnO-PVA composite powders have been successfully prepared in granulated form. With increasing the amount of binding, the homogeneity of microstructure obtained granulation by spray drying. Physical properties and high temperature behavior of these composite powders were characterized and their sintering behaviors as compacted form were also investigated. It is found that effect of ZnO-PVA ratio during spray drying is an important parameter for the granulation behavior and it greatly affect the compaction and sintering behavior of the system.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

İkinci dünya savaşından sonra gelişen teknolojiler, yoğunluğu düşük ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilecek malzemelere olan ihtiyacı açığa çıkarmıştır. Bu ihtiyaca bağlı olarak, bazı metallerden daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen sertlik ve aşınma direnci avantajına sahip seramik malzemeler öne çıkmıştır [1]. Seramik malzemelerin kimyasal bileşimi, basit bileşiklerden karmaşık fazlara kadar geniş aralıkta değişmektedir. Seramikler genel olarak, düşük tokluk ve süneklikte olup sert ve kırılgan malzemelerdir. Bu malzemelerin iletim elektronları olmadığından, elektrik ve ısıyı iyi yalıtmaktadırlar. Güçlü atom bağları nedeniyle çok ağır ortamlarda bile kimyasal olarak kararlıdır ve yüksek ergime sıcaklığına sahiptirler. Bu özellikleri seramik malzemeleri birçok mühendislik tasarımı için vazgeçilmez kılmaktadır [2].

İleri teknoloji ürünü seramikler, özellikle 20. yüzyılın sonlarına doğru geliştirilmiştir. Geleneksel seramiklerden hammadde, üretim yöntemleri ve mikroyapısal açılardan farklılıklar göstermektedirler [3]. Geleneksel seramikler, doğal hammaddelerden üretilirken, ileri teknoloji seramiklerin hammaddesi sentezleme yöntemiyle yapay olarak hazırlanmaktadır. Bunun nedeni, yapay hammaddelerin istenmeyen maddelerden arındırılmış olarak çok saf halde ve istenilen fiziksel özelliklerde üretilibilmeleridir. Yapay hammaddelerin üretiminde çoğu kez ileri teknoloji yöntemleri kullanılmaktadır. İnce seramikleri geleneksel seramiklerden ayıran önemli diğer bir özellikte ileri teknoloji seramiklerinin pudra halinde çok ince tozlardan üretilmeleridir [4, 5]. Günümüzde üretilen ileri teknoloji seramiklerde 1µm'nin altında tozlar kullanılmakta ve böylece tamamen yoğun seramikler üretilmektedir. Dolayısıyla, ileri teknoloji seramiklerinin mekanik özellikleri geleneksel seramiklerden çok üstündür [4, 5].

İleri teknoloji seramik hammaddelerinden biri birçok uygulama alanına sahip olan çinko oksittir (ZnO). ZnO; ucuz, toksik olmayan bir malzeme olmasının yanında, elektro-optik aygıtlar için istenen birçok özelliği birlikte bulundurmaktadır [6]. ZnO'in yarıiletken çalışmalarında hem bilimsel hem de teknolojik öneme sahip

olmasının nedeni, sinterlenmesinin kolay oluşu ve elektriksel direncinin kontrol edilebilir olmasıdır. ZnO iyi elektrik, optik ve kimyasal özelliklere olması ile yarıiletkenler, optik ve piezoelektrik cihazlar, saydam elektrotlar, güneş pilleri ve varistörler gibi kullanım alanlarına sahiptir [7]. Bunlara ilave olarak antibakteriyel özelliklere sahip bir malzeme olmasından antibakteriyel seramiklerin üretiminde de kullanılmaktadır [8].

Püskürtmeli kurutma, akışkan beslemenin sıcak hava ortamına püskürtülerek kuru granüllere çevrilmesi işlemidir. Sıvı akışı, paralel akım, ters akım veya bunların birleşimi şeklinde olabilir. Püskürtmeli kurutma ile granül veya aglomerasyon oluşturma; akışkan beslemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, kurutma parametrelerine ve kurutucu tasarımına bağlıdır [9]. Akışkan beslemenin özellikleri üzerine bağlayıcının etkisi önemlidir. Bağlayıcı, granüllerin akışkanlık davranışını, presleme davranışını ve sinterleme yoğunluğunu belirlemektedir. PVA, kuru preslemede en çok kullanılan bağlayıcıdır. Suda çözünebilen bir bağlayıcı olarak PVA, akışkan malzemelerde kullanılmaktadır. Organik bağlayıcının püskürtmeli kurutulmuş granüllerde homojen olmayan dağılımı presleme sonrasında mikroyapısal hatalara neden olabilmektedir. Sinterleme sırasında bu şekilde oluşturulan gözenekleri kapatmak zordur. Bu durumda, gözenekler çatlak oluşturmakta ve sinterlenmiş bünyenin mukavemetini düşürmektedir.

Ergime sıcaklığı altında malzemelerin pişirilmesi teknik terim olarak "sinterleme" olarak bilinir ve malzemenin yoğunlaşması, toz parçacıkların birleşmesi, kaynaması, gözeneklerin kapanması ve malzemenin büzülerek çekmesi bu süreç sırasında oluşmaktadır [10]. Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca, atomların yayınması (yüzey ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterlemeyi sağlayan itici güç, serbest yüzey enerjisindeki azalmadır [4]. Bu aşamada sonucu elde edilen malzeme küçük düzeltme, parlatma ve ısıtma gibi diğer işlemlerden sonra doğrudan uygulamaya hazır haldedir [10]. Isıtma sırasında oluşan tane büyümesini engellemek amacıyla sıcaklığı uygulanan sıcaklık sinterlenen sıcaklıktan düşük olmalıdır.

Bu çalışmanın amacı yukarıda bahsedilen durumlar göz önünde bulundurularak, püskürtmeli kurutma tekniği ile ZnO-PVA kompozit tozlarının hazırlanması ve bu tozların yüksek sıcaklık davranışı üzerine etkilerinin incelenmesidir. Tozların oluşturulması için püskürtmeli kurutma tekniği tercih edilmiştir. Farklı metotlardan

püskürtmeli kurutma tekniği ile hazırlanmış tozlar için bağlayıcı ve çözücü miktarının etkileri incelenmiştir. Hazırlanan tozlar sinterlenerek sinterlenmiş numunelerinin mikroyapı ve faz gelişimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Ekler bölümünde püskürtmeli kurutma yöntemiyle yapılan deneysel çalışmalardan bahsedilmektedir.

2. SERAMİK MALZEMELERE GENEL BAKIŞ

Seramik, Yunanca pişirilmiş eşya anlamındaki “keramos” sözcüğünden türemiştir [11]. Seramik malzemeler, metal ve metal olmayan elementlerin birbirlerine birinci derecede iyonik ve kovalent bağıyla bağlandığı inorganik, metal dışı malzemelerdir [2].

Seramik malzemeler farklı bileşimde kristal ve cam yapılı fazları içermekte ve genellikle bünyesinde gözenek barındırmaktadır. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirmekte veya bunun tersi olabilmektedir. Bu nedenle, farklı özelliklere sahip seramik malzemelerin geliştirilmesi konusunda ana fikir, mikroyapı üzerine yoğunlaşmıştır [4].

İnsanoğlunun yaşamında su yaşamsal öneme sahip olduğundan onu taşıyabilmek ve muhafaza edebilmek için kaplar yapma zorunluluğu doğmuştur. İnsanlar, bir çeşit toprakta yağmurun etkisiyle oluşan çukurların suyun buharlaşmasıyla kuruması sonucunda şeklini uzun süre koruduğunu gözlemlemiştir. Bu gözlem insanlara kilin su tutma ve şekillendirilmesi ile ilgili fikirler vermiştir. Ateşin bulunması ile suyu muhafaza eden kaplar ısıtılarak sertleştirilmiş ve bir seramik eşyaya dönüştürülmüşlerdir. Bu durum, seramik üretiminin eski çağlardan beri gerçekleştirilmekte olduğunu göstermektedir. Arkeolojik buluntular seramik üretiminin M.Ö. 6500 yıllarına kadar uzandığını ortaya koymaktadır [4].

İlk pişmiş seramiklere Mısır ve İsviçre’de su kenarlarında yerleşmiş toplumlarda tuğla ve plaka şeklinde rastlanmıştır. M.Ö. 6000 yıllarında, ilk çanak çömlek tipi seramiklerin Anadolu’da, ilk sırlı seramiklerin ise M.Ö. 4000 yıllarında Mısır’da yapıldığı tespit edilmiştir [12].

Japonların II. Dünya savaşı öncesinde porselen konusundaki üstünlükleri bilinmektedir. Savaş sonrası, refrakter malzemelerin gelişimi sonucunda Japon teknolojisinin, çelik endüstrisinin ilerlemesine önemli katkıları olmuştur [4]. Daha sonra seramiklerin elektronik endüstrisinde, bilgisayarlarda ve kapasitör, termistör,

varistör, piezoelektrik gibi uygulamalarda kullanılması ile ileri seramikler üzerine araştırmalar başlamış ve giderek artmıştır [13].

Günümüzde seramik malzemelere ilgi oldukça artmıştır. Bu ilginin artmasının başlıca nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir: [14].

- a. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaları,
- b. Kimyasal kararlılığın yüksek olmaları,
- c. Çok sert olmaları,
- d. Birçok metalden daha hafif olmaları,
- e. Hammadde olarak bol miktarda bulunmaları ve genellikle metallere kıyasla daha ucuz olmaları,
- f. Erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları,
- g. Oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması,
- h. Basma dayanımlarının yüksek olması,
- i. Ekonomik olmaları.

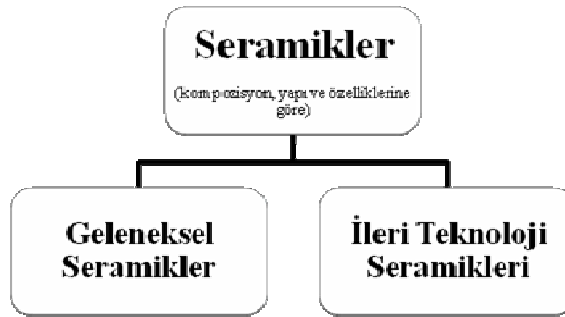
2.1 Seramiklerin Sınıflandırılması

Genel olarak tanımlandığında, seramik kapsamına metalik ve organik esaslı olmayan tüm malzemeleri almak mümkündür. Bu bakımdan özellikle doğada bol miktarda bulunan metal oksitler başta olmak üzere silikatlar, karbürler, nitrürler, borürler, camlar, cam-seramikler ve çimento türündeki malzemeler seramik sınıfına girmektedirler. Ayrıca seramik malzemelerin kendi aralarında metallerle ve polimerlerle yaptıkları kombinasyonlarla “kompozit malzemeler” oluşturmaları mümkündür [15].

Seramik malzemelerin ortak özelliğı, bu malzemelerin atomları arasındaki bağılanmanın iyonik, kovalent ya da karma karakterli olmasıdır [15]. Bu güçlü bağ sınıfından dolayı seramikler genelde ısıya ve korozyona dayanıklı malzemeler olarak bilinirler [15]. Buna karşılık, söz konusu bu güçlü bağların seramik malzemelerde oluşturduğı kırılğanlık özelliğı de seramiklerin bir zaafi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu malzemelerde içyapıda bulunabilecek en küçük bir hata çatlak oluşmasına neden olur. Çatlaklar ise özellikle çekme gerilmeleri altında süratle ilerleyerek malzemelerin kırılmalarına yol açmaktadır. Pek çok seramik malzemedde atomlar arası bağlanmadan dolayı elektronlar lokalize olarak ısı ve elektriğı yapı içinde iletmezler [15,16].

Seramikler genel olarak metallerin oksit, nitrür, karbür ya da borür bileşeni olduklarından, kristal yapıları metallere nazaran daha karmaşıktır [10]. Bazı durumlarda seramiklerde kristal ve amorf yapının bir kombinasyonu da görülebilmekte ve mikroyapının kontrollü olarak istenen yönde tasarımı yapılabilmektedir. Bu özellik seramiklerin bileşim ve mikroyapı açısından istenen kimyasal, fiziksel, ısı, mekanik ve elektriksel ihtiyaçlara göre tasarımlarını mümkün kılar [10]. Özellikle gelişen teknolojilerin getirdiği tasarım kolaylığıyla arzu edilen niteliklere sahip kritik seramik malzeme oluşturulması, en önemlileri bilgisayar, iletişim, elektronik ve mikroelektronik gibi dallarda yeni teknolojiler gelişmesine yol açmıştır [10].

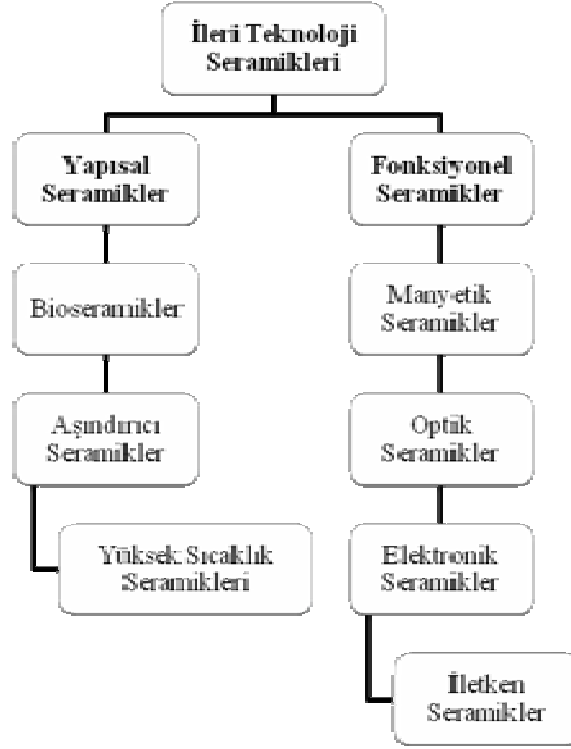
Seramik malzemeleri geleneksel ve ileri teknoloji seramikleri olarak iki ana grupta incelemek mümkündür [17]. Şekil 2.1’de seramiklerin sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Seramiklerin sınıflandırılması.

Geleneksel seramikler grubuna, kil esaslı hammaddelerden üretilen sıhhi gereçler, duvar ve yer karosu gibi kaplama seramikleri ve porselenler, tuğla ve kiremitler, elektrik izolatör malzemeleri, refrakterler, camlar ve çimento malzemeleri girmektedir [18].

Zaman zaman “modern seramikler”, “mühendislik seramikleri”, “ince seramikler”, “teknik seramikler” gibi tanımlar da kullanılan ileri teknoloji seramikleri grubu ise, temelde “yapısal seramikler” ve “fonksiyonel seramikler” olarak ikiye ayrılmaktadır [14]. Şekil 2.2’de ileri teknoloji seramiklerinin sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.2 : İleri teknoloji seramiklerin sınıflandırılması

2.1.1 Geleneksel seramikler

Geleneksel seramikler üç temel bileşenden oluşan yapılardır. Kaolen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), feldspat (K_2O veya Na_2O , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), kuvars (SiO_2) gibi diğer minerallerin kombinasyonu neticesinde elde edilen ürünler bu sınıfta nitelendirilir. Pişirme kapları, porselenler, süs ve dekorasyon eşyaları, banyo ürün ve aksesuarları, sağlık gereçleri, fayanslar, tuğla ve benzeri yapı malzemeleri bu gruptaki tipik uygulamalardır [15, 19, 20].

Geleneksel seramikler grubunda sınıflandırılan refrakterler; yüksek alüminalı, silika-alümina esaslı, magnezit, krom-magnezit esaslı, fosferit, spinel, süper refrakterler, zirkon esaslı olarak grup ve tiplere ayrılır. Refrakter malzemeler fırınlarda kaplama olarak, ısısal yalıtımda, potalarda, metal üretim malzemeleri olarak, filtre, kalıp ve ısıtma elemanları olarak son derece önemli uygulamaları olan seramiklerdir [19, 21].

Geleneksel seramikler grubunda yer alan bir diğer malzeme ise camlardır. Cam, kristalleşme olmaksızın rijit koşullara kadar aşırı soğutulmuş inorganik erime ürünüdür [2]. Cam yüzlerce değişik uygulaması ve buna uygun bileşimi olan bir malzeme türüdür. Pencere ve şişe camları olarak bilinen $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ az miktarda renklendiricilerle üretilirler. Bunların yanı sıra %14–30 PbO içeren optik ve X-ışınından korunma amaçlı yüksek refraktif indekse sahip camlar yaygın olarak

kullanılırlar [10,19]. Cam yapısındaki alkali ve Ca iyonlarının B^{+3} iyonu ile değiştirilmesi neticesinde ısı genleşmesi çok düşük ve korozyona dayanımlı Pyreks olarak da bilinen camlar elde edilir [10,19]. Genellikle tüp, boru, basınç göstergeleri, laboratuvar alet ve gereçleri üretiminde ve elektriksel yalıtım amacıyla kullanılır [10,19].

Yapı tasarımında kullanılan geleneksel seramik malzemelerden olan çimentolar, genelde kalsiyum silikatlardan oluşan bileşimlerdir [15,19]. Çimento yapıları $3CaO.SiO_2$, $2CaO.SiO_2$ ve bunlara ilave Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO ve SO_3 içerir [15,19]. Bu yapılarda sertleşme su ile reaksiyon sonucu oluşan jelimsi yapının parçacıkları birbirine bağlayarak kompozit bir oluşuma yol açması ile olur [15, 19]. Yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar için kalsiyum alüminat çimentoları veya fosfatlı çimentolar kullanılırlar [15, 19].

2.1.2 İleri teknoloji seramikleri

İleri teknoloji oksitlerin, karbürlerin ve nitrürlerin saf bileşenlerdir. Yüzyılımızın en çarpıcı bilimsel gelişmeleri sonucu ortaya çıkan ileri teknoloji ve buna bağlı yepyeni uygulama alanı arasında “İleri teknoloji Seramikleri”nin özel bir yeri vardır. Bilgisayar teknolojisinin süratli gelişiminde entegre devre paket altlıklarında kullanılan üstün ısıl özelliklere sahip seramik malzemelerin büyük rolü olmuştur [22]. Yüksek mukavemet, rijitlik, ve sertlik, aşınmaya, kimyasal etkilere ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, boyutlarda kararlılık gibi üstün özellikleri nedeniyle son yıllarda uçak ve uzay endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmaktadırlar [23].

Bazı seramikler yarı iletkenlerdir, dielektrik, piezoelektrik, manyetik ve süper iletkenlik özelliklerine sahip olduklarından elektronik endüstrisinde çok değişik amaçlarda kullanılmaktadırlar [23].

2.1.2.1 Yapısal seramikler

Seramik malzemelerin kırılma dayanımı ve aşınma direnci gibi mikroyapısal değişkenlerin etkilenen özellikleri ile sertlik, yoğunluk, ısıl dayanım, yüksek elastik modül gibi kristal yapısı ve atomlar arası bağlanmadan etkilenen özelliklerinin önem kazandığı uygulamalarda kullanılan seramiklere “yapısal amaçlı yüksek teknoloji seramikleri” denmektedir [10]. Bu grupta özellikle Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC , B_4C , Kübik BN, TiC , TiB_2 , TiN , AlN gibi seramikler tek tek, çiftli, üçlü veya daha fazla elemanların kombinasyonu ile oluşan kompozitler olarak göze çarpılmaktadırlar

[10,24]. Tekstil makinelerinde kullanılan aşınmaya dayanıklı sentetik iplik kılavuzları, yüksek hızlı torna tezgahlarında kullanılan kesici seramik takımlar, otomobillerde kullanılan hızlı ivme sağlayıcı turbo yükleyiciler, madencilik sektörü, çimento sektörü, hafif balistik yelek ve zırhlı araç koruyucu kaplamalar, modern aç-kapa mekanizmalı musluklar ve spor malzemeleri uygulamaları yapısal amaçlı ileri teknoloji seramik malzemeleri grubundaki bazı örnekleri oluşturmaktadırlar. Yapısal yüksek teknoloji seramiklerinin çağdaş kullanımlarına en güzel örnek olarak iç-yanmalı motorlardaki uygulamalar verilebilir. Günümüzde Japonya ve Almanya'da silikon nitrür esaslı turbo-yükleyici motor uygulamasına geçmeye çalışılmaktadır [22].

Yapısal seramikler grubuna, bioseramikler, aşındırıcı seramikler ve yüksek sıcaklık seramikleri girmektedir.

Bioseramikler

Metal ve polimerler tıpta ve diş hekimliğinde protez yapımı ya da onarım amacıyla kullanılmaktadır. Son on yılda ise, seramik malzemeler implant malzeme olarak geliştirilmiştir [4]. Seramik malzemelerin bu alanda kullanılmalarının başlıca nedeni diğer malzemelere kıyasla üstün aşınma ve erozyon özelliklerine sahip olmalarıdır [4].

Bazı gelişmiş seramikler kemik ve yumuşak doku ile uyum gösterir ve biyomedikal alanda vücut içerisine implantasyon yapmak amacıyla kullanılır. Örneğin, özel olarak hazırlanan gözenekli alümina, kemik ve diğer doğal yumuşak dokuları birbirine bağlar. Tıp ve diş hekimliği uzmanları, bu tür seramiği, kalça eklemleri yapmak, diş kaplamaları ve köprüler yapmak amacıyla kullanırlar. Kalsiyum hidroksil fosfat gibi seramikler kemikle uyumludur, kemik kırıklarının ve hastalıklı kemiklerin iyileştirilmesinde kullanılırlar [25].

Aşındırıcı seramikler

Seramikler yüksek bir aşınma direncine sahiptir. Bilinen en sert madde elmadır ve bunu kübik kristal formda bor nitrür takip eder [25]. Alüminanın yüksek sertliği ve mekaniksel dayanımı, çalışma esnasında aşınmaya maruz kalan makine elemanları ve mühendislik malzemelerinin kullanımını ön plana çıkarmıştır. Yapısal amaçlı mühendislik uygulamalarının başında musluk ve vana contaları, tekstil sektöründe kullanılan iplik kılavuzları, madencilik ve çimento sektöründe kullanılan aşınmaya

dirençli plaka kaplamaları, metalleri taşlamada kullanılan seramik taşlama diskleri ve bıçak gibi kesici metalleri keskinleştirmede kullanılan taşlama elemanları sayılabilir [26]. Enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyonla çekme, kuru presleme ve asıltı döküm gibi silikat esaslı geleneksel seramiklere rahatlıkla uygulanan üretim yöntemleri, alümina seramiklerinde uygulanması karmaşık şekilli parçaların başarılı olarak üretilmesini mümkün kılmıştır [26].

Yüksek sıcaklık seramikleri

Seramiklerin mukavemet ve sürtünme dirençleri metallere kıyasla oldukça yüksek olup yüksek sıcaklıkta çalışabilecek ve bundan dolayı daha verimli olabilecek motorları ve türbinleri mümkün kılmaktadır. Refrakter oksitler gibi birçok durumda seramiklerin oksidasyon direnci oldukça iyidir. Diğer taraftan yüksek sıcaklıklarda sahip oldukları sertlik değerleri, contalara ve rulmanlara daha iyi aşınma direnci vermektedir. Tüm bu özellikler temel olarak sahip oldukları kovalent bağın metalik bağa göre üstünlüğüne bağlıdır.

2.1.2.2 Fonksiyonel seramikler

Malzemelerin dielektrik, elektriksel ve ısı yalıtkanlık, manyetik ve iletkenlik gibi maddenin elektronik yapısının ortaya koyduğu özelliklerin kullanıldığı uygulamaları genel olarak “fonksiyonel amaçlı seramikler” şeklinde tanımlamak mümkündür. Örneğin, ferrit olarak tabir edilen fonksiyonel amaçlı seramik malzemelerin ana bileşeni demiroksit (Fe_2O_3) olmakla birlikte diğer birçok oksit seramiklerini de yapısında katkı olarak ihtiva ederek malzemenin manyetik özelliklerinde istenen yönde değişiklikler yapmak mümkündür. Bu gruba giren malzemeler yapılarına bağlı olarak çevreden algıladıkları sinyalleri elektronik yapılarında ortaya çıkabilecek değişikliklerle ortaya koyarlar [10, 24]. Bu değişikliklerinin tespiti ve anında ölçümü ise bize seramiklerin fonksiyonel görevlerini verir. Yine bunu örneklerle izah etmek gerekirse ZnO ve SiC gibi malzemeler enerji nakil hatlarında sistemin aşırı voltajları absorbe eden cihazları aşırı yüklenmeden korurlar. Termistör olarak isimlendirilen ve ısı ile direnç değişimi gösteren Ni, Co ve Mn oksitlerden yapılmış malzemeler 300 °C’ye varan sıcaklıklarda hassas ısı ölçümü için kullanılırlar. Otomobillerde egsoz sıcaklığının kontrol edilerek yakıt yanma oranının ayarlanması da ZrO_2 ’den yapılmış algılayıcılar vasıtası ile gerçekleştirilir. Zehirleyici ve yanabilen türdeki kaçakların algılanmasında da SnO_2 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve ZnO türündeki seramik malzemelerin yarı

iletken özelliklerinden faydalanılır [11]. Optik telekomünikasyon işlemlerinde silika camında üretilmiş fiber optik malzemelerin kullanılması kabloların boyutlarının küçülmesinin yanı sıra transmisyon kalitesinin de artmasına yol açmıştır [11]. AlGa-As veya InGaAsP türündeki yarı iletkenlerden de yine optik telekomünikasyonda büyük önem taşıyan lazer ışık kaynakları oluşturulmuştur [10]. Basınç, yaşamda önemli bir etkiye sahip olduğundan hassas bir şekilde ölçümü önem kazanmaktadır. Bu amaçla seramiklerin piezoelektrik ve manyetik özelliklerinden faydalanılarak statik ve dinamik basınçların ölçümü mümkündür. Kuvars (SiO_2), baryum titanat (BaTiO_3) ve PbZrO_3 (PZT) bu türdeki malzemelere örnek teşkil eder. Son olarak elektronik alanında büyük öneme sahip seramik kapasitörler BaTiO_3 'nün çeşitli aşılandırma veya katkı elementleri ile karıştırılması ve yapıda olan dönüşümlerin kontrolü ile üretilmektedirler [22].

Fonksiyonel seramik grubuna; manyetik, optik, elektronik ve iletken seramikler girmektedir.

Manyetik seramikler

Demir oksit (Fe_2O_3) içerikli seramikler; demir, nikel ve kobalt gibi manyetik malzemeler ile benzer manyetik özelliklere sahip olabilirler. Bu tür demir oksit tabanlı seramikler *ferritler* olarak isimlendirilir [25]. Ferritler elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürmede yardımcı olurlar. Bir elektrik motorunda, elektrik akımı, seramik mıknatıs vasıtasıyla yaratılan manyetik alandan geçirilir. Elektrik akımının manyetik alandan geçme miktarına bağlı olarak motor bobini döner ve mekanik enerji elde edilir. Metal mıknatıslarda farklı olarak, ferritler elektrik akımını yüksek frekanslarda iletmezler [25].

Ferritler, aynı zamanda video, radyo ve mikrodalga techizatlarında kullanılırlar. Mangan çimento ferritler, manyetik kayıt kafalarında ve ferrit oksit seramikler bilgisayar disketlerinde yaygın olarak kullanılırlar [25].

Optik seramikler

İyonik bağlara sahip seramik türü malzemelerde elektronlar ana atomlara kuvvetle bağlıdır. Dolu valans bandı ile boş iletim bandı arasında 6–8 eV'luk enerji aralığı vardır. Bu malzemelerden mor ötesi ışınların altındaki bütün radyasyonlar geçebilir. Görünen ışık fotonlarının enerjileri 1,7–3,5 eV olduğuna göre saf seramikler görünen ışık dalgalarına karşı saydamdır.

İyonik katılara uygun türde katkı elemanları katılarda enerji aralığı içine yüksek enerjili elektronlar veya elektron delikleri yerleştirebilir. Bu durumda düşük enerjili radyasyon dalgaları emilerek geçmeleri engellenir. Örneğin arı Al_2O_3 kristali saydamdır. İçine katılan Cr^{+3} iyonları kırmızı rengin üstündeki dalgaları emer ve yalnız kırmızı ışık geçer. Bu şekilde elde edilen yakut kristali kırmızı görünür. Benzer şekilde Ti iyonları katılırsa mavi renkli safir, Cl iyonları katılırsa yeşil renkli zümrüt elde edilir. Toz metalurjisi (sinterleme) yöntemi ile üretilen seramikler içindeki mevcut boşluklar nedeniyle ışık büyük ölçüde kırılma ve yansımaya uğradığından opak olur.

Elektronik seramikler

Bazı seramikler elektriği iletir. Örneğin, krom dioksit (CrO_2) elektriği birçok metal kadar iyi iletir. Silisyum karbür (SiC) gibi bazı seramikler, elektriği iyi iletmez, fakat bu tür seramikler yarı iletkenlerin yapımında kullanılırlar [25]. Alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi bazı seramikler ise elektriği hiç iletmez. Bu tür seramikler, yalıtkan olarak bazı elektrikli aletlerde ve elektronik devrelerde kullanılırlar. Porselen gibi bazı seramikler ise düşük sıcaklıklarda yalıtkan iken, yüksek sıcaklıklarda iletken olurlar [25].

İleri teknoloji seramiklerinin en fazla uygulama alanını elektronik seramikler oluşturmaktadır. Elektronik seramikler için kullanılan malzemelerin mükemmel saflıkta olması ve çok iyi bir şekilde karıştırılması gerekmektedir. Çok ince parçaların üretimi için gelişmiş şekillendirme yöntemlerine ihtiyaç vardır. Ayrıca bileşimin, kristal yapısının, tane sınırlarının, boşluk miktarının ve yüzey yapısının da kontrol edilmesi gerekmektedir.

İletken seramikler

Seramikler düşük elektrik iletkenliği sebebiyle yalıtkan olarak, yalıtkanlardan daha fazla fakat iyi iletkenliklerden daha az iletkenlik özelliklerinden dolayı yarı iletken olarak ve iletkenlik özelliklerinden dolayı iyi iletken olarak kullanılırlar [25].

Alüminyum oksit (Al_2O_3) gibi seramikler elektriği tamamen iletmezler ve yalıtkan yapımında kullanılırlar. Yüksek voltaj güç hatlarında, iletim direklerinde kullanılan simit diskler bu malzemeden yapılır. Benzer şekilde, yüksek frekanslı akımlara maruz kalan ince alüminyum oksit plakası, elektrisel ve kimyasal kararlılığını koruduğu için mikroçip yapımında kullanılır [25].

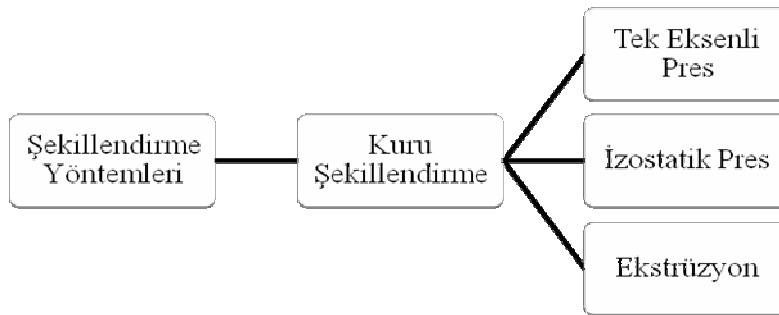
Bazı seramikler yarı iletken yapımında kullanılırlar. Küçük yarı iletken mikroçipler genellikle, perovskit yapıları olarak bilinen baryum titan oksit (BaTiO_3) ve stronsiyum titan oksit (SrTiO_3) esaslı malzemelerden üretilirler. Yine aynı malzemelerden yapılan yüz binlerce transistör, elektronik araçların küçük boyutlara indirgenmesinde önemli rol oynamıştır [25].

Baryum titan oksit (BaTiO_3) ve stronsiyum titan oksit (SrTiO_3) gibi seramik malzemelerin ince yalıtkan tabakaları, çok küçük hacimlerde, büyük miktarlarda elektrik depolanabilmesine imkan verir. Elektriksel şarjın depolanabildiği bu araçlar kapasitör olarak adlandırılır. Mühendisler, seramikler sayesinde daha küçük boyutlarda kapasitörler geliştirmektedirler ve bunları televizyon, bilgisayar ve diğer elektronik ürünlerin yapımında kullanmaktadırlar [25].

2.2 Seramiklerin Üretim Süreçleri

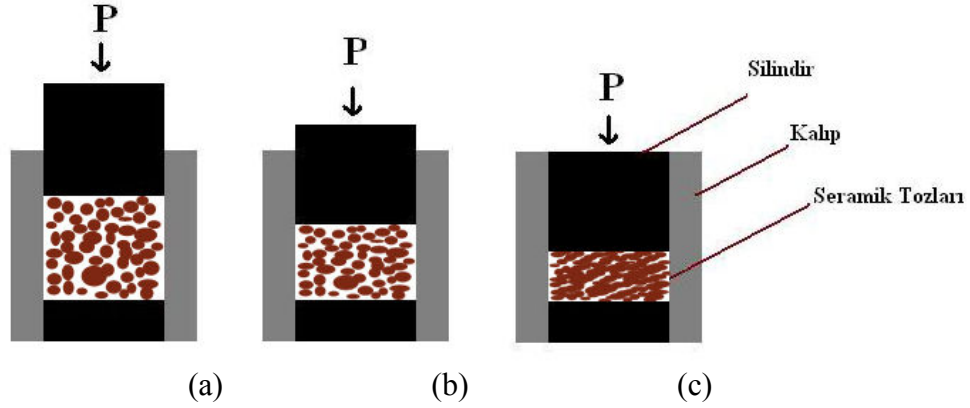
Seramik malzemelerin üretim süreçleri önemli benzerlikler gösterirler. Her şeyden önce doğal hammaddenin öğütülmesi, işlenmesi, uygun katkılarla homojen karışımlar haline getirilmesi gerekir [17]. Bu tozlar ne kadar ince olursa, malzemenin içerisindeki hata da o kadar az olur. Bunun yanı sıra, ileri teknoloji seramikleri için tozların yüksek saflıkta olmaları gerekmektedir [27].

İnce toz halinde hazırlanan bu başlangıç malzemesinin şekillendirilebilmesi için uygun katkılarla plastik hale getirilmesi aşaması gelir. Bu aşamada geleneksel killer için su kullanılırken, modern uygulamalarda yoğunlaştırma aşamasında uçuşan organik polimer bağlayıcılar katkı olarak kullanılır [17]. Daha sonra uygulamada istenen son şekle şekillendirme aşaması için tek eksenli pres, ekstrüzyon ve izostatik presleme gibi tekniklerle malzeme en son formunda ortaya çıkartılır. Şekil 2.3'de şekillendirme yöntemlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3 : Şekillendirme Yöntemlerinin Şematik Gösterimi [11, 12, 13].

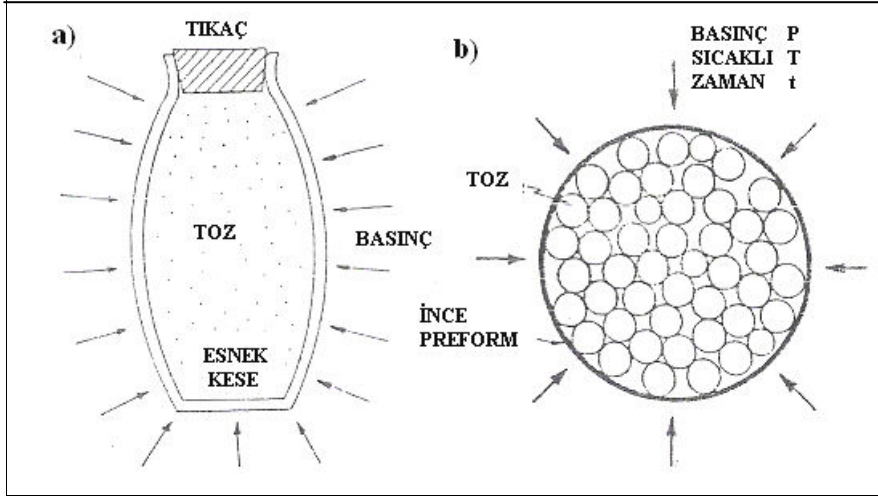
Preslemede elde edilecek ürünün yoğunluğu ve yoğunluk dağılımının düzgün olması sağlanmaktadır. Son ürün özellikleri yoğunluğa bağlıdır ve iyi özellikler elde edebilmek için homojen bir yoğunluk dağılımı sağlanmalıdır [28]. Şekil 2.4’de presleme kademeleri gösterilmektedir.



Şekil 2.4 : Kuru Preslemedeki Aşamalar; (a) Kayma ve yeniden yerleşme, (b) Tane ufalanması, (c) Gözeneklerin azalması.

Tek eksenli kuru preslemenin çalışma prensibine göre, bünyeler yaş veya kuru öğütmeye ve karıştırma ile hazırlanır. Tozlar Şekil 2.4’de gösterildiği gibi bir kalıba doldurulur ve bir veya iki uçtan sıkıştırılır. Kuru preslemenin aşamaları tanelerin kayması ve yeniden yerleşmesi, ufalanma ve boşlukların ortadan kaldırılmasıdır. Seramik malzemelerin büyük çoğunluğunda, bağlayıcı bulunmadığı zaman plastik şekillendirme söz konusu değildir. Bu yüzden gözenekler ve taneler arası boşluklar üçüncü aşamaya kadar direnir. Uygun bağlayıcılar tozlara biraz plastik şekillendirilebilirlik sağlar ve kayganlaştırıcılar da taneler arası kaymaya yardımcı olur. Bağlayıcılar aynı zamanda preslenmiş parçalara pişirilmeden önce dayanım verir ve bu da parçaların taşınmasını sağlar. Kuru preslemede katkı maddesi olarak plastik şekillendirilebilmeyi sağlayan kayganlaştırıcılar, sürtünmeyi azaltmak ve preslenmiş ürünün kolayca çıkarılabilmesi için kalıptan ayırıcılar kullanılır [11, 12, 13, 14]. Bu yöntem seçilirken; seramik tozların yüksek sertlikte olduğunu, kalıplanan şeklin boyut hassasiyetini ve sürtünme nedeniyle kalıbın ömrünü göz önüne almak gereklidir [29].

İzostatik presleme, bir toz kütlesine veya ön şekil verilmiş bir parçaya bütün yönlerden eşit şekilde basınç uygulanmasıyla gerçekleştirilen bir şekil verme yöntemidir. Şekil 2.5’de izostatik presleme şekillendirme sürecini makro ve mikro açıdan görmek mümkündür [30].



Şekil 2.5 : (a) Makro ve (b) Mikro açıdan izostatik presleme [30].

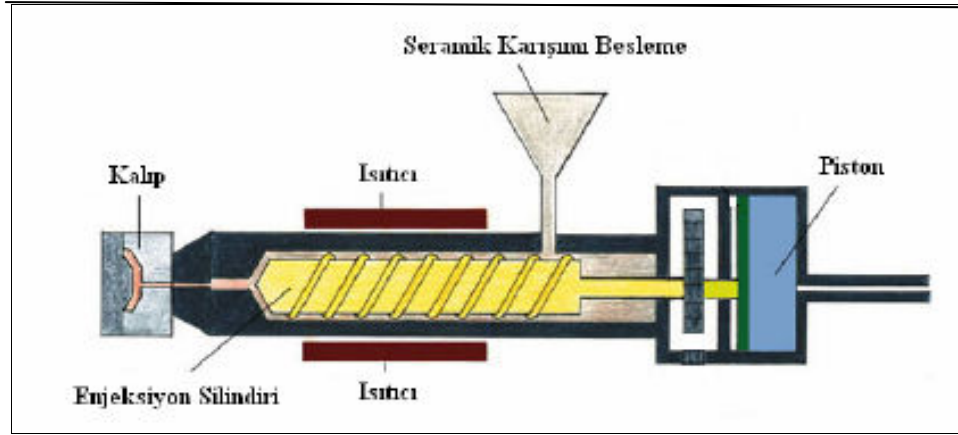
İzostatik presleme ile elde edilen malzemelerin özellikleri:

1. Presleme zamanı,
2. Uygulanan basınç,
3. İşlem sıcaklığı,
4. Kullanılan tozun boyutu ve boyut dağılımı ve
5. İlk paketleme yoğunluğu tarafından kontrol edilir [30].

Enjeksiyon kalıpta şekillendirme, sürekli üretim halinde kullanılır. Üretimin hızı yüksek olup maliyeti düşüktür. Bu prosede, toz boyutu mikronun altındadır ve çeşitli termoplastik reçine plastikliği artırıcı katkı maddeleri ilave edilir. Şekil 2.6'de enjeksiyon şekillendirme sistemi şematik olarak gösterilmiştir. Ayrıca Çizelge 2.1'de şekillendirmeye etki eden faktörler de belirtilmiştir [5, 30].

Çizelge 2.1: Enjeksiyon kalıp şekillendirmede işleme etki eden faktörler [5,30].

Esas Değişkenler	Makineye Ait Değişkenler
Malzemenin sıcaklığı	Ergimiş malzemenin sıcaklığı Enjeksiyon basıncı Kalıp sıcaklığı Piston hızı
Akış hızı	Piston hızı Enjeksiyon basıncı Kalıp geometrisi
Boşluk basıncı	Enjeksiyon basıncı Kalıp geometrisi Piston hızı Ergimiş malzemenin sıcaklığı
Soğutma hızı	Ergimiş malzemenin sıcaklığı Kalıp sıcaklığı



Şekil 2.6 : Enjeksiyon kalıpta şekillendirme [30].

Şekillendirme aşamasından sonra malzemenin plastikliği için katılan maddelerin bünyeden tamamen atılarak, yoğunlaşması için pişirilmesi veya sinterlenmesi süreci başlatılır [10].

Sinterleme, ergime sıcaklığı altında malzemelerin pişirilmesidir. Bu süreç sırasında, malzemenin yoğunlaşması, toz parçacıkların birleşmesi, gözeneklerin kapanması ve malzemenin büzülerek çekmesi oluşur. Elde edilen malzeme küçük düzeltme, parlatma ve diğer mekanik işlemlerden sonra doğrudan uygulamaya hazır haldedir.

2.3 Türkiye’deki İleri Seramik Endüstrisinin Durumu

Endüstrileşme sürecinde, ileri teknoloji alanları arasında bulunan “İleri Seramikler Bilim ve Teknolojisi”, Türkiye gibi “hızla endüstrileşmekte olan” ülkeler için, temel endüstriyel atılımlar ve sıçramalar açısından önemli bir potansiyele sahiptir. Bu alanda ülkemizde ulusal bilim ve teknoloji birikimini geliştirmek üzere özellikle araştırma-geliştirme ağırlıklı faaliyetler yürütülmektedir. Bu bakımdan “İleri Seramikler” alanında ülkemizde “bilim-bazlı yüksek-teknoloji” modeli geçerlidir. Bu alanda öncü birikimlerin üniversite ve araştırma merkezleri kapsamında olduğu bilinmektedir. Hammadde kaynakları, insan gücü, ülkenin uygun coğrafi konumu ve son derece güçlü geleneksel seramik endüstrisi bu konuda avantaj olarak değerlendirilmektedir [13, 27].

Dünya ölçeğinde genel anlamda teknolojik gelişmeler “ileri teknoloji” bağlamında önemli dönüşümler geçirmektedir. Bu süreçte, “bilgi” kavramının yönlendirici ve etkileyici boyutu bilimsel bulgu ve sonuçlara bağlı olarak geliştirilen malzemelerin önemini artırmış ve “Malzeme Bilim ve Teknolojisini” bir jenerik teknoloji olarak öne plana çıkartmıştır. Bu kapsamda “İleri Seramikler” imalat sektörlerinin hemen

hemen tümünde önemli uygulama alanları bulmuşlar ve bir çok kritik özellikleriyle farklı teknolojilerde sıçrama ve atılımlara neden olmuşlardır. Bu konuda elektrik, elektronik, kimya, petrokimya, metal işleme, bilgisayar teknolojileri örnek olarak verilebilir. Bu açıdan bakıldığında ülkemiz imalat sektörlerinin rekabet düzeylerinin güçlendirilmesinde, farklı ürün geliştirilmesinde, kalitenin iyileştirilmesi, istihdam, ihracat ve katma değer yaratma hususlarında ileri seramik malzemeler önemli işlevler görebilir [13, 27].

Ülkemizde ileri seramikler bilim ve teknolojisinde; özellikle son yıllarda üniversitelerimizde önemli birikimler gerçekleşmiştir. Güçlü laboratuvar imkanlarının oluşturulması, bu dalda yeni programların oluşturulması, bölümler açılması ve insan gücü potansiyelinin giderek güçlenmesi son dönemin en önemli gelişmeleri olarak dikkat çekmektedir. Ayrıca bilimsel birikimlerin teknolojik uygulamaya aktarımı yönünde de son derece önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ülkemiz için büyük önem taşıyan endüstriyel aktarım ve yöntemler hayata geçirilerek çeşitli modeller oluşturulmuştur [13, 27]. Şekil 2.7’de ileri seramik malzemelerin işlev ve uygulama alanları verilmiştir. Buradan seramik malzemelerin endüstriyel olarak ne kadar geniş bir kullanım alanına sahip olduğu görülmektedir.

İşlev	Örnek Malzeme	Uygulama Örneği
Teknik İşlevler (yüksek sıcaklık dayanımı)	Silisyum Karbür, Silisyum Nitrit	Gaz Türbini, Dizel Motor
Kesme Dayanımı	Bor Nitrit, Bor Karbür	Kesici Takımlar
Isıl Dayanım	Silisyum Nitrit, Alümina	Elektrotlar
Optik İşlevler	Yttriyum Cam, Galyum-Arsenik Seramikleri	Optik Fiberler, Yarı İletken Lazer
Işık Geçirgenlik	Yttriyum Oksit, Baryum Oksit	Optik Lensler
Manyetik İşlevler	Demir Oksit, Baryum Oksit	Ferit Magnetleri, Hafıza
Elektriksel İşlevler	Çinko Oksit, Baryum Oksit	Güneş Pili, Magnet Varistör, Sensör
Biyolojik İşlevler	Alümina, Apatitler	Suni diş, kemik
Kimyasal İşlevler	Köpük Silika, Alümina	Absorban, Katalist Taşıyıcı
Korozyon	Zirkonya, Alümina	Katalist, Elektrotlar

Şekil 2.7 : İleri seramik malzemeler; işlev, uygulama ve örnekler [28].

3. ÇİNKO OKSİT

3.1 ZnO Toz Üretimi

Çinko oksit, çinko bileşenli en önemli ürünlerden birisidir. Arzu edilen boyut ve şekle sahip ZnO tozu, çinko oksit buharının yakıcılar içerisinde oksitlenmesiyle elde edilir. Sıcak gaz ve oksit tozlar soğutucudan geçirilir ve ZnO ayrılır. ZnO'nun saflığı, çinko buhar kaynağına bağlıdır. Yüksek saflıkta ZnO başlıca ilaç sanayisinde ve foto iletkenlikte kullanılır [31, 32, 33]. ZnO, “Fransız Yöntemi” ve “Amerikan Yöntemi” olmak üzere iki farklı şekilde üretilmektedir [31, 32, 33]. Yüksek saflıktaki ZnO, Fransız yöntemi ile üretilir. Bu yöntemle çinko buharı önceden saflaştırılmış çinko metalinden elde edilir [31, 32, 33].

3.1.1 Amerikan yöntemi

Beyazlığın ve saflığın önemli olmadığı alanlarda (özellikle lastik endüstrisinde) kullanılan ZnO tozları bu yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemde, ZnO direkt olarak mangan oksitli ve demir oksitli bir çinko oksit cevheri olan franklinit $Zn(FeMn)_2O_4$ 'ten üretilir. Bu cevher, kömür ile karıştırılır ve özel olarak tasarlanmış fırına şarj edilir. Karbon ve CO cevherin ZnO 'ini Zn metaline indirger. İndirgenen Zn metali buharlaştırılır ve fırına hava verilerek tekrar ZnO 'e oksitlenir. Kaba tozlar siklonda, ince tozlar ise filtrelerde tutulurken, daha büyük tozlar ise tekrar prosese döner. Fırında kalan artık ise, cevherden gelen Mn ve Fe içermekte olup bu atık zaman zaman Mn alaşımı yapımında kullanılmaktadır [34].

3.1.2 Fransız yöntemi

Fransız yönteminde ise çinko oksit, çinko metalin buharlaştırılmasından ve çinko buharının havada yakılması sonucu üretilir.

Bu proses, CO gazlı ve ısıtılmış bir retort içerisindeki buharlaştırılmış Zn'dan oluşmaktadır. Daha sonra, yanmalı bir oda içerisinde önceden ısıtılmış hava akışı yardımıyla hem Zn buharı hem de CO oksitlenir. İndirgeyici gaz olarak kullanılan CO, Zn'nun buharlaştırılmasında yardımcı olur. Yanma sırasında, Zn buharının ZnO'ye dönüşümü ile CO_2 oluşur [32].

3.2 ZnO'nin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko oksit yer kabuğunda bol miktarda bulunmasından ve elektronik, optik, antibakteriyel özelliklerinden dolayı çok fazla ilgilenilen bir malzemedir. Çünkü düşük maliyetlidir, zehirli değildir. Ayrıca yüksek ısısal ve kimyasal kararlılığına bağlı olarak geniş elektron enerji bant aralığına sahiptir [35]. Genellikle, oksitlerin çoğuna benzer olarak, ZnO'de kimyasal olarak kararlıdır ve havadaki oksijenle tepkimeye girmez.

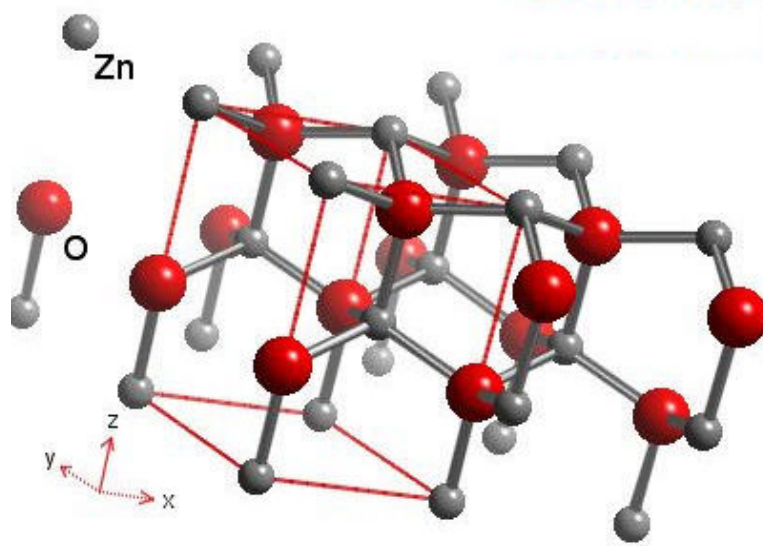
Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renkte olup, ısıtıldığında sarı rengi alır. ZnO, farklı sıcaklıklara ısıtıldığında sarı, yeşil, kahverengi ve kırmızı başta olmak üzere farklı renkler alabilir. Renkler kristal yapıdaki % 0,02–0,03 oranındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır [32,33].

ZnO ergimez, bozulma sıcaklığı yaklaşık olarak 1975 ± 25 °C'dir. Kısmi buharlaşma 1300 °C'nin üzerinde meydana gelir. 1458 °C'nin üzerinde buhar basıncı artar, 1500 °C'de buhar basıncı 12mmHg ve 1700 °C'de ise 760 mmHg'ya ulaşır [32].

ZnO sudaki çözünürlüğü 25 °C'de 0.005 gr/lt'dir. ZnO'in, sulu amonyaktaki çözünürlüğü daha fazladır (25 °C'de %1'lik amonyaktaki çözünürlük 0.28 gr/lt'dir. ZnO amfoterdir; yani hem asit hem de baz içerisinde çözünür [32].

3.3 ZnO'nin Kristal Yapısı

Şekil 3.1'de görüldüğü üzere, ZnO hegzagonal vurtsit (wurtzite) yapısına sahiptir. Burada, oksijen atomları, Zn atomları ile tetragonal sitenin yarısını dolduracak şekilde hegzagonal sıkı paket içerisinde yerleşir. Zn ve O atomları birbirleri ile koordinelidir ve eşit pozisyona sahiptir. Böylece, ZnO yapı tetrahedral köşelerin yarısı ve oktahedralin tümünün boş olmasıyla oldukça açıktır. Bu yüzden, varistörlerde olduğu gibi ZnO latis içerisine dışarıdan ilavelerin bileşik oluşturması daha kolaydır. Bu açık yapı, difüzyon mekanizmasını ve yapı hatalarını doğrudan etkilemektedir. Latis sabitleri, $a=0.325$ nm ve $c=0.520$ nm'dir, bu stokometrik sapmada zayıf bağlıdır. c/a oranı 1,60 olan bu değer, ideal değer olan 1,633 değerinden çok az derecede küçüktür. Zn-O mesafesi 0.199 nm'dir, c-eksenine paralel olan diğer komşu latisler arası Zn-O mesafesi ise 0.197 nm'dir [36,37].



Şekil 3.1 : ZnO'in hegzagonal wurzit yapısı [37].

3.4 ZnO'in Kullanım Alanları

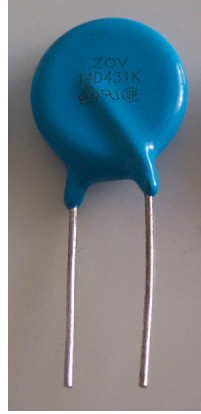
ZnO, çok fazla ilgilenilen bir malzemedir ve birçok kullanım alanları vardır. Gaz sensörleri, geçirgen iletken malzemeler, güneş pilleri, boya, varistörler, sensörler ve antibakteriyel seramik gibi kullanım alanlarına sahiptir.

3.4.1 ZnO seramik varistörler

Bir elektrik güç hattına yıldırım düştüğünde oluşan yüksek gerilimden dolayı tüm sistemler bozulur ve kesintilere sebep olur. Yıldırım düşmesiyle oluşan yüksek elektrik enerjisini sistemleri bozmadan hapsederek zararsız hale getirmek için ZnO seramik varistörler kullanılır [15]. Diğer bir adı parafudr olan varistörlerin aynı anda çok yüksek voltaj ve akım yüklenmelerine karşı koyarlar. Şekil 3.2'de ZnO varistörler görülmektedir. ZnO malzemesinin diğer yarı iletkenler arasından seçilmesinin nedeni, sinterlenmesinin kolay oluşu ve elektriksel direncinin kontrol edilebilir olmasıdır [15]. Varistör olarak kullanılabilmesi için ZnO'e çok sayıda metal oksit (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MnO , CoO , Cr_2O_3 vb) katkıların yapılması gerekmektedir. Bi_2O_3 tane büyümesini arttırırken, CoO ve MnO ise düzensizlik katsayısını arttırırlar. Sb_2O_3 ise ticari varistörlere genellikle kırılma voltajını arttırmak için ilave edilmektedirler. Ancak Sb_2O_3 , ZnO varistörlerin yoğunluğunu ve tane büyümesini sınırlamaktadırlar [38].

ZnO seramik kristalleri normal şartlarda yarı-iletkenlerdir, ancak kristal yapılarına bazı Bi_2O_3 gibi seramik malzemelere ilave edildiğinde çok iyi iletken malzeme

özelliği gösterirler. [15]. Bu özellikleriyle katkılandırılmış ZnO seramik taneleri yalıtkan bir seramik matriks içine gömülürler; bu haliyle oluşan malzeme elektriksel olarak lineer olmayan özelliktedir. Düşük gerilimlerde, malzemenin elektriksel iletkenliği de düşüktür, çünkü yalıtkan matriks elektrik akımının ZnO taneleri arasında iletilmesini önlemektedir. Yüksek gerilim şartlarında ise, yüksek enerjili elektrik akımı bu matriksi geçerek iletken ZnO taneleri arasında iletilir ve malzeme, iletken olarak işlev görmeye başlar. Yalıtkanlıktan iletkenliğe dönüşüm özelliği tamamen malzemenin içyapısının tasarımından geçer. Bu tasarım sonucu ZnO varistör olarak bu seramikler her türlü elektrik ve elektronik sistemde otomatik ayarlı devre kesiciler olarak hemen hemen her türlü gerilim uygulamasında yaygın olarak kullanılırlar [18].



Şekil 3.2: ZnO varistörler [39].

3.4.2 Antibakteriyel seramikler

Sanayide ve gerekli alanlarda mikro organizmalar ile mikrobiyal kirlilik ve atık çeşitli sorunlar oluşturur. Bu sorunların çözümü için yeni pastörizasyon ve antibakteriyel teknikleri talep edilmiş ve çalışılmıştır [40, 41].

Seramik tozların antibakteriyel etkisi, organik dağıtıcıları kullanarak bilinen metotları değiştirebilen yeni teknoloji olarak ilgi çekmektedir. Çinko oksit (ZnO), kalsiyum oksit (CaO), magnezyum oksit (MgO) gibi seramik tozların antibakteriyel etki gösterdiği bulunmuştur [8, 42, 43]. Şekil 3.3’de antibakteriyel özelliklere sahip ZnO malzemeleri görülmektedir. Bu seramiklerin kullanımı birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar insan için gerekli mineraller içermesi ve ışık olmaksızın küçük miktarlarda güçlü antibakteriyel etki göstermeleridir [8, 42]. ZnO’nin pH değerleri 7 ile 8 arasında iken antibakteriyel etki gösterdiği görülmüştür. Bu değerler yıkama ve

içme suyu için uygundur. Çinko oksitin yüzeyinde hidrojen peroksit (H_2O_2) retmesi nedeniyle antibakteriyel etki oluşturduğu düşünülür [8].

Antibakteriyel toz oldukça geniş uygulama alanına sahiptir. Özellikle enfeksiyonları önlemek için seramik karo ve sağlık gereçlerinde, su ve plastik bazlı boyalarda, seramik iç cephe malzemelerinde, hava ve su filtre sistemleri gibi alanlarda kullanılmaktadır.



şekil 3.3 : Antibakteriyel özelliklere sahip ZnO malzemesi [44].

3.5 Sıcaklık Değişiminin ZnO zerine Etkilerinin İncelenmesi

Sıcaklık değişimleri, atomların hem elektronik hem de geometrik yapısı üzerinde değişikliklere neden olur. Sonlu sıcaklıklarda, atomlar örgü denge noktası etrafında titreşirler. Sıcaklık arttıkça, atomlar arası uzaklıklardaki salınımlar büyümeye ve atomik düzenlerin kurulmasına neden olan bağları bozmaya başlar. Sıcaklığın neden olduğu bozulmalar, hem elektronik seviyelerdeki hem de değişen bağ yapılarına bağlı olarak atomlar arası etkileşme şiddetlerini zayıflatır.

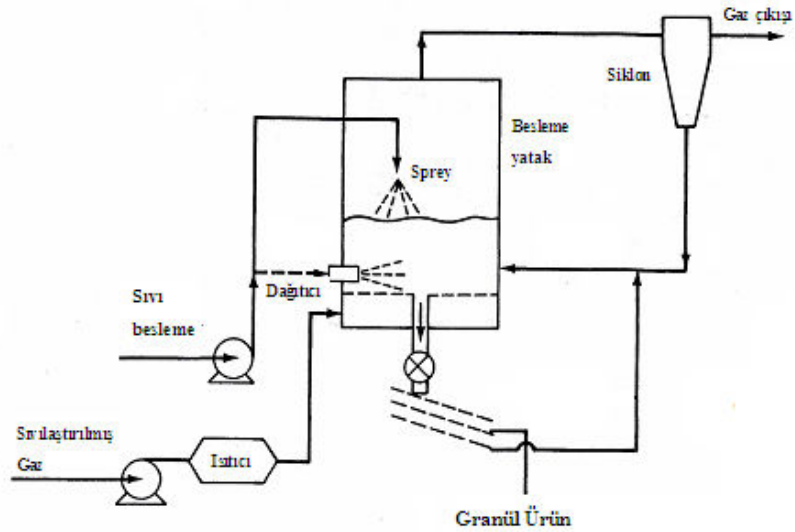
Hafif atomla bağ yapan daha ağır atomların sıcaklık değişimlerine yanıtının, aralardaki kısa ve sağlam bağlardan dolayı zayıf olacağı düşünülür [45]. Bunun anlamı, sıcaklık artışının atomik geometride etkisinin az ve yavaş olmasıdır.

4. GRANÜLASYON VE PÜSKÜRTMELİ KURUTMA

4.1 Granülasyon

Granülasyon, belirli toz özelliklerini geliştirmek için daha geniş kümeleşme içinde ince tozların kasıtlı aglomerasyonudur. Granülasyonun üç avantajı vardır. Bunlar; nihai tozların akışkanlık yeteneğine, yüksek bir paketleme yoğunluğuna ve güçlü presleme yeteneğine sahip olmasıdır [46,47]. Granüllerin üretilmesinde çoğunlukla püskürtmeli granülasyon ve püskürtmeli kurutma teknikleri kullanılmaktadır [48].

Akışkan toz yatak içine, bir sıvı veya bağlayıcı ile hazırlanan çözücü püskürtülerek püskürtmeli granülasyon oluşturulur (Şekil 4.1) [49]. Akışkan yataklı kurutma sistemi kurutma ve soğutma işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Akışkan yataklı kurutma sistemlerinde ürün titreşimin etkisi ve havanın etkisi ile yatak üzerinde hareket halindedir. "Akışkan yatak" kelimesi buradan gelmektedir [50]. Ürünün bu iki hareket ile etkileşimi sonucunda kurutulurken sabit kalmaması, ısı transfer katsayısının yükselmesine ve aynı zamanda iyi bir karışımın sağlanıp uygun kurutma işleminin gerçekleşmesine yardımcı olur. Akışkan yataklı kurutma işlemlerinde kullanılacak sıcaklık ve hava debisi öncelikli belirlenmesi gereken parametrelerdir [50].



Şekil 4.1: Akışkan yataklı püskürtmeli kurutucu [48].

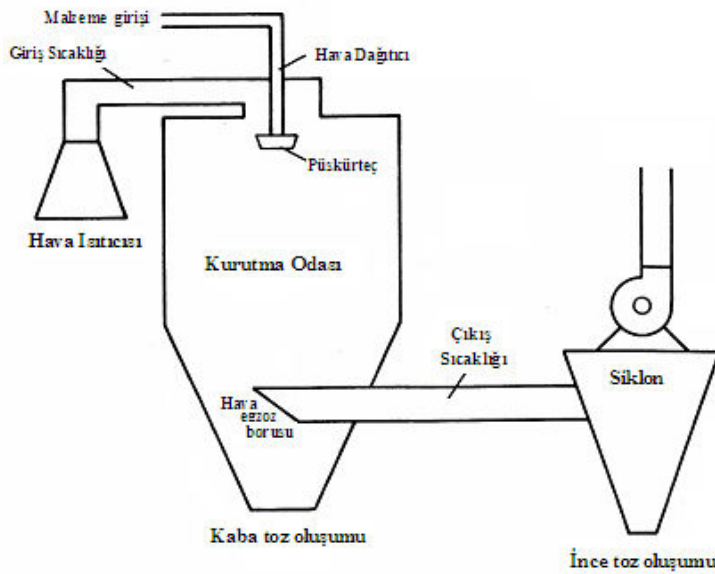
4.2 Püskürtmeli Kurutma

Endüstriyel yöntemler arasında en çok kullanılan toz üretim yöntemi püskürtmeli kurutmadır. Püskürtmeli kurutma, su ve organik bağlayıcı içeren akışkan beslemeyi sıcak hava ortamından püskürterek kuru toza dönüştüren bir işlemdir. Bu işlem, presleme uygulaması için granül oluşturulmasında kullanılan en yaygın metottur. Püskürtmeli kurutma, uygun bir bağlayıcı kullanılması ile küçük partiküllerin bir araya gelerek kompozit tozların üretilmesini mümkün kılmaktadır. Püskürtmeli kurutma uygun katı kürelerden oluşan toz şekillerin geniş bir çeşitliliğine neden olmaktadır. Çoğu püskürtme sistemlerinde düzgün katı küreler uzun, yassı, yuvarlak, iğnemi ve içi boşluklu ideal granüller olarak değerlendirilir.

Püskürtmeli kurutma yöntemi gıda, ilaç, seramik, polimer ve endüstrilerini içeren birçok alanda uygulanmaktadır [51]. Bu yöntem, oldukça pahalı sistemlerdir ve şu hallerde kullanılmaları uygun olur:

- Diğer kurutuculardan alınan üründen daha yüksek kalitede ürün elde edilmesi istenildiğinde,
- Presleme ve sinterleme işleminden sonra aglomerasyon gerektiren uygulamalarda;
- Ürünün fiziksel karakterinin püskürtmeli kurutucuda kurutulmasının gerektirmesi.

4.2.1 Püskürtmeli kurutucu çalışma prensipleri



Şekil 4.2: Püskürtmeli kurutucunun şematik gösterimi [52].

Başlangıç Solüsyonu

Püskürtme

Damlacıklar

Küçük Damlacıklar

Büyük Damlacıklar

Çözücü buharlaşma zamanı
Çözünen maddenin difüzyon zamanı

$\tau_{sv} \approx \tau_{sl}$

Katı partikül Oluşumu

İskelet Oluşumu

$\tau_{sv} \ll \tau_{sl}$

Kurumuş partikül

İçer boş poroz partikül

İçer dolu poroz partikül

Tek kristal partikül

Çok kristal partikül

Kıvraklı & poroz

Kıvraklı durum

Kıvraklı & Poroz (kaynama nok. üzerindeki sıvı)

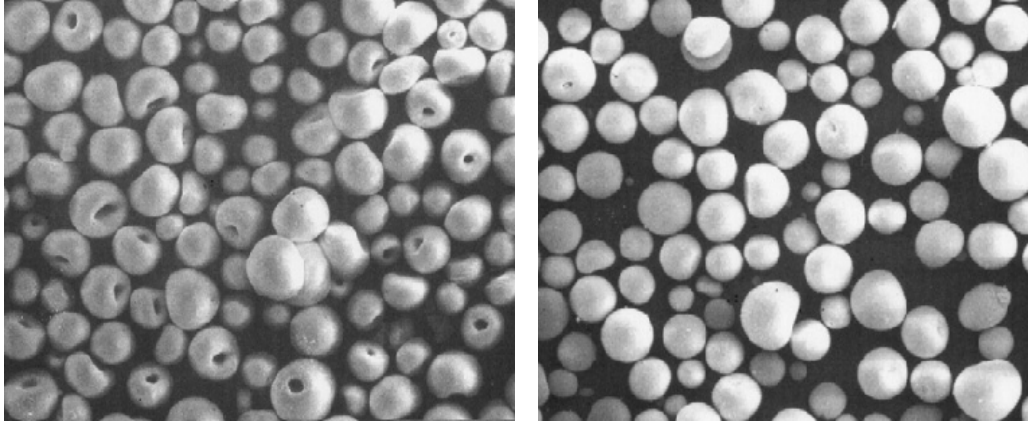
İçer boş partikül

Kurumuş partikül

Ezilmiş partikül

τ_{sv} : Çözücü buharlaşmasının karakteristik zamanı
 τ_{sl} : Çözünen maddenin difüzyonunu karas. zamanı

Püskürtmeli kurutucularda hem çok hızlı bir kurutma yapılmakta hem de gayet muntazam küre şeklinde granüllerden ibaret bir ürün elde edilmektedir. Pek çok maddenin kurutulmasında ele geçen bu küre şeklinde granüllerin bazılarının içlerinin boş olduğu görülür. Bu husus şu şekilde açıklanabilir. Oluşan damlacıkların dış yüzü kuruduktan sonra damlacıktan içeriye doğru ısı transferi olmaktadır. Bu ısı transferi, iç kısımda kalan nemin dışarıya doğru transferinden daha hızlı gerçekleştiğinden damlacık içerisinden ani buhar oluşumuna sebep olmakta; bu buhar, viskoz olan damlacığı bir balon gibi şişerek ona küre şekli vermekte ve kendisi de, küre kabuğunu çatlatarak kaçmaktadır. Granül büyüklüğü atomizörün çalışma şartlarına, sıvının katı içeriğine, viskozitesine, yoğunluğuna ve besleme hızına bağlıdır. Şekil 4.4’de bağlayıcı ilavesi ile püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş tozlar gösterilmektedir [55].



Şekil 4.4 : Bağlayıcı ilavesi ile püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş granüller [55].

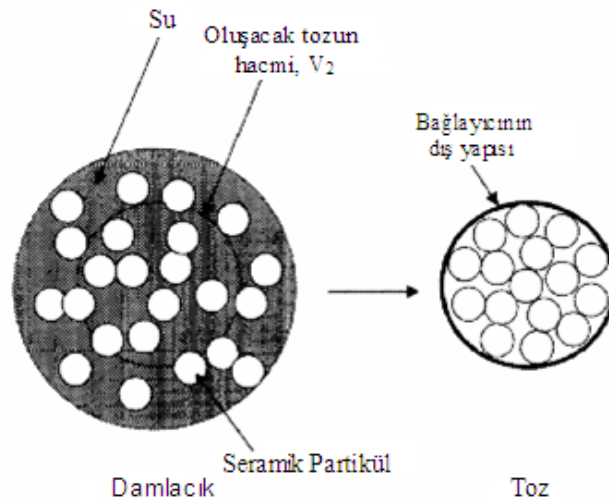
Püskürtmeli kurutucular bunun haricinde sıcak gazları kurutmak için kullanılabilmektedirler. Genellikle mekanik olarak kurutulamayan, ısıya hassas veya yüksek sıcaklıkta yapışan maddelere uygulanır. Aksi takdirde ekonomik olmaz. Püskürtmenin üst kısmında yapıldığı bir kısım püskürtmeli kurutucularda gazlar, püskürtülen madde ile birlikte aşağı doğru akarlar ve artık gazlar, alt kısma yakın bir noktadan dışarı alınırlar. Diğer bir tip püskürtmeli kurutucuda ise, hem püskürtülen maddenin ve hem de gazların akımı, aşağıdan yukarıya doğrudur.

Akışkan beslemenin karakteristikleri üzerine bağlayıcının etkileşimleri önemlidir. İdeal akışkan beslemenin dengesini ve reolojisini sağlamak için bağlayıcı uyumluluğu gerekmektedir. Bağlayıcı, granüllerin akışkanlık davranışını, sinterleme yoğunluğunu ve presleme davranışını belirlediği için püskürtmeli kurutma için en önemli malzemedir [56]. Bağlayıcı performansını kontrol eden parametreler; cam

geçiş sıcaklığı (T_g), polimerin esas yapısı, molekül ağırlığı ve viskozitesidir. Püskürtmeli kurutma uygulamaları için akışkan malzemenin viskozitesi üzerine birçok bağlayıcı arasında kıyaslamalı araştırmalar yapılmış ve bir bağlayıcıdan diğerine bağlayıcı konsantrasyonunun viskozitesindeki değişiklikler gözlemlenmiştir. Bush ve arkadaşları akışkan malzemenin viskozitesi, granül çapı ve preslenmiş numunelerin yaş yoğunluğu ile ilgili olarak polivinil alkol (PVA), polietilen glikol (PEG) ve karboksimetil selüloz (CMC) gibi ticari organik bağlayıcıları değerlendirmişlerdir. PEG ve PVA en düşük viskoziteye sahip akışkan malzemenin oluşmasını sağlarken CMC en sert granülleri üretmektedir. Preslenmiş bünyelerin özellikleri ile ilgili olarak, PVA bağlayıcılarının yüksek yaş mukavemet sağladığı fakat PEG bağlayıcılarının yüksek yaş yoğunluk sağladığı raporlanmıştır [57].

PVA, kolloidal sistemlerde bağlayıcı olarak kullanılan tipik bir polimerdir ve kuru preslenen seramiklerde en çok kullanılan bağlayıcıdır. Suda çözünebilen bir bağlayıcı olarak PVA tamamen akışkan malzemelerde çözünmektedir.

Baklouti ve Mandanas [58,59] küresel damlacıkların oluşumunun modellenmesini ve püskürtmeli kurutma sırasında PVA'nın davranışındaki ayrımı araştırmışlardır. Şekil 4.5'deki şematik emilen miktardan daha fazlasının damlacıkların yüzeyinde kaldığını kanıtlamaktadır. Bu yüzden; presleme altındaki birleşmeyi sağlayan ve yaş yoğunluğu arttıran partiküllerin yüzeyinde bir bariyer oluşmaktadır. Bu bariyerin bir etkisi de, kurutma oranının yavaşlatmasıdır. %2-4 oranında PVA ilavesi kurutma periyodunda yaklaşık olarak %12-20 buharlaşma oranı azalır.



Şekil 4.5 : Kurutma sırasında akışkan malzemedeki bir küresel damlacığın gelişiminin şematiği [60].

Granüllere ve yaş preslenenlere ilave edilen PVA, sinterlenmiş bünyelerin mikroyapısını etkilemektedir. Baklouti ve arkadaşları [58] PVA'nın çözünmesinin 200 °C'nin üzerinde oluştuğunu ve ısı bozulmanın 600 °C'nin üzerinde geniş bir aralıkta oluştuğunu belirtmektedirler. Bu yüzden bağlayıcı dağılmasındaki homojenlik seramik toz proseslerinde faz dönüşümünün önemli bir yönüdür. Püskürtmeli kurutulmuş granüllerde organik bağlayıcının uygun olmayan dağılımı presleme sonrasında mikroyapısal hatalara neden olabilir. Bu yolla oluşturulan gözenekleri sinterleme sırasında kapatmak zordur. Bu durumda gözenekler merkezde çatlak oluşturmakta ve sinterlenmiş bünyenin mukavemetini düşürmektedir [58, 59].

4.2.2 Kütle ve ısı transferi ile sıvı-hava karışımı

Kurutma odasındaki hava akışı modeli, sıvıdan ayrılan nemin tamamını ve granüllerin geçirildiği maksimum sıcaklığı kontrol eder. Püskürtmeli kurutmada sıvı-hava karışımı, hava dağıtıcı yeri ve atomizör cihazı aracılığıyla oluşmaktadır [48]. Sıvı-hava karışımı; paralel akım, ters akım ve bunların birleşiminden oluşan karışık akım olarak sınıflandırılır [48].

Paralel akım modeli

Paralel akım modelinde; atomizör cihazı, kurutmanın üst tarafında ve hava dağıtıcının yakınında bulunur (Şekil 4.6.a). Damlacıklar oluşumundan hemen sonra sıcak havaya maruz kalmaktadırlar. Damlacıkların nem miktarı azaldıkça, daha soğuk hava ile karşılaşır ve yüzey sıcaklıkları artmaz. Paralel hava akımı, döner püskürteç bulunduran kurutucularda kullanılan ortak bir modeldir.

Paralel akım kurutmasında; geniş partiküllerin maksimum sıcaklığı, kurutmanın çıkış sıcaklığından yaklaşık 10 °C daha az olmalıdır. Sıcak bölgeyi geçerken damlacıktan sıvı ayrıldığı zaman oluşan buharlaşma, soğumaya neden olur. Daha hızlı bir şekilde kuruyan ince partiküller, kurutmanın giriş sıcaklığına yaklaşan sıcaklarda oluşur [48].

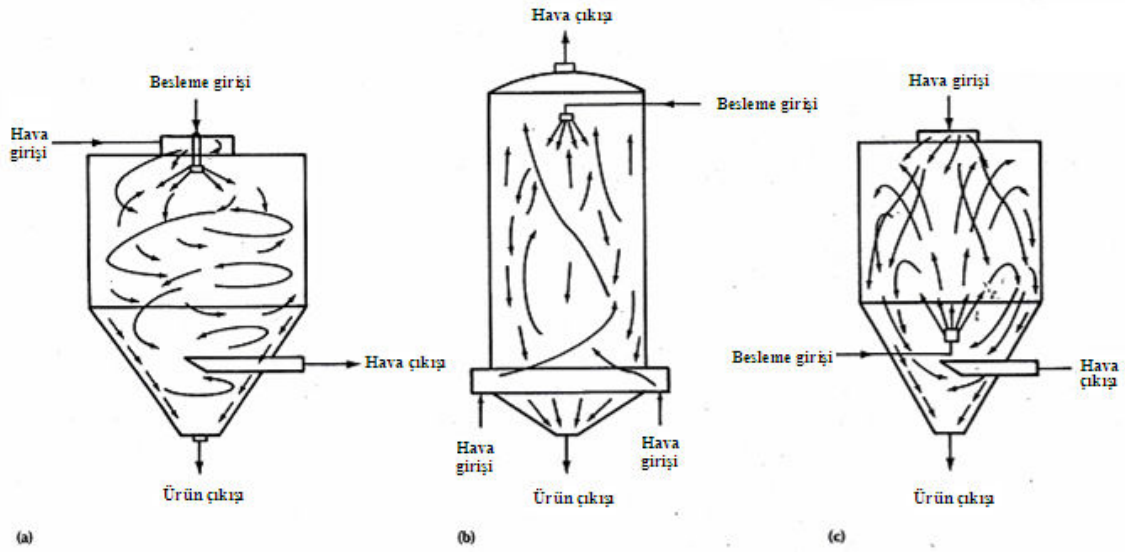
Ters akım modeli

Ters Akım şartları atomizör cihazı kurutma odasının en üstüne ve hava dağıtıcının en alta yerleştirildiği zaman oluşur (Şekil 4.6.b). Oluşumdan hemen sonra, damlacıklar serin rutubetli (nemli) hava ile karşılar. Bununla birlikte, onların nem içeriği azaldıkça onlar artarak daha hızlı havaya maruz kalırlar. Yüksek iç sıcaklıklar

taneciklerde fark edilebildiği için organik bağlayıcılarda ısı duyarlılığı olmamalıdır [48].

Karışık akım modeli

Karışık akım şartları doğru ve ters hava akımının bir birleşimidir. Çoğunlukla bu tip fıskiye tip kurutucularda kullanılır. Fıskiye tipi kurutucuların, kurutma odasının temelinde püskürteç ağızlığı yer alır ve Şekil 4.6.c’de gösterilen hava dağıtıcı, odanın üstünde yer alır. Karışık akım şartları sık sık küçük laboratuvar tipi kurutucularda pnömatik ağızlık ile birleşiminde kullanılır [48].



Şekil 4.6: Püskürtmeli kurutucularda damlacık-hava karışımlarının tipleri [48].

a) Paralel Akım b) Ters Akım c) Karışık Akım.

4.2.3 Seramik malzemelerde püskürtmeli kurutma

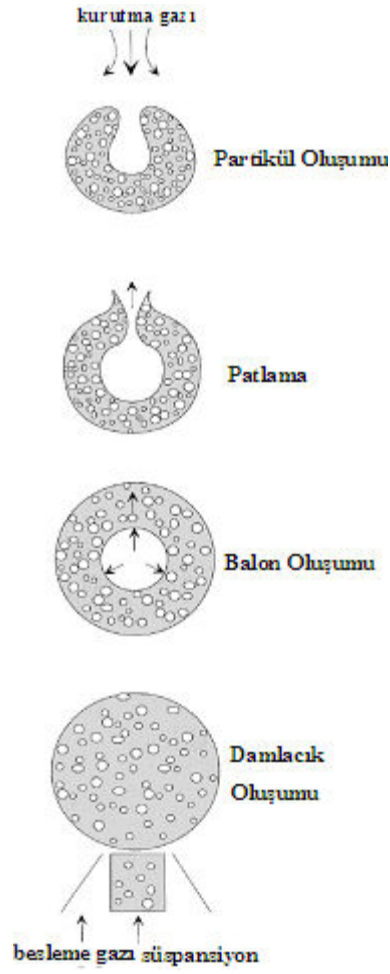
Püskürtmeli kurutma, kuru presleme ile seramik ürünlerin üretimindeki önemli işlemlerden biridir. Seramik tozları; bir dağıtıcı, bağlayıcı, plastikleştirici, köpük önleyici katkılar ve gerekliyse yağlayıcı içeren akışkan malzeme sıcak ortamdan püskürtülerek elde edilmektedir.

Seramik tozlar, çoğunlukla ortalama 100–200 µm çapında küresel granüller üreten püskürtmeli kurutma prosesi kullanılarak granülleştirilir. Püskürtmeli kurutmada, toz organik bileşiklerle karıştırılarak bulamaç oluşturulur. Akışkan malzeme, tozların serbestçe düştüğü sırada organik bileşiklerin uçtuğu ve topaklandığı kurutma odasına püskürtülür [61].

Püskürtmeli kurutma karışık bir yöntem olmasına rağmen Şekil 4.7’de gösterilen seramiklerin püskürtmeli kurutma prosesini tanımlayan basit bir mekanizma oluşturulmuştur.

1. damlacık oluşumu
2. buharlaşma ve balonlaşma
3. patlama
4. partikül oluşumu’dur.

Kurutma gazı kurutma odasının tavanının içinden püskürtülür. Kurutma odasına süspansiyon pompalandığı zaman hemen besleme gazıyla küçük damlacıklara ayrılır. Daha sonra çözücünün hızlı buharlaşmasından dolayı damlacıklar suyunu çeker. Damlacığın içinden dışına hareket eden sıvı transferi sırasında katı partiküller hep taşınır. Damlacık içindeki buharlaşma oranı damlacık yüzeyindeki difüzyon oranından daha yüksek olduğu zaman bir boşluk üretilmiş olur. Damlacık içindeki basınç bazı limitlere ulaştığı zaman patlama kaçınılmazdır. Dördüncü adımda, organik bağlayıcıların ilavesi ve çözücü kaybı partikülleri plastikleştirir. Plastikleşen damlacık tamamen kurutulana kadar yüzey geriliminin etkilerinden dolayı sürekli bir şekilde su kaybeder. Çözücünün çoğunun kaybedildiği ve içi boşluklu yumuşak bir yapının oluşturulduğu üçüncü adımda partikül boyutu tanımlanır [61].

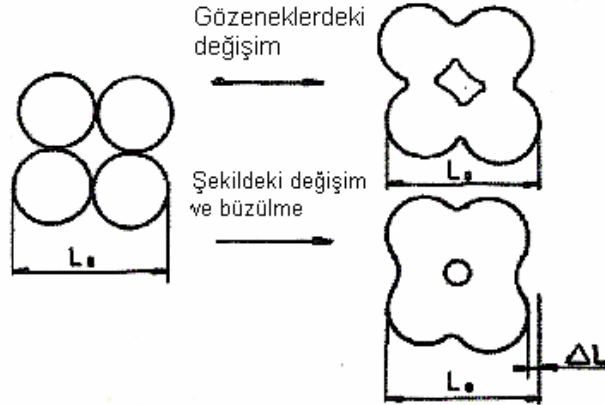


Şekil 4.7: Seramiklerde püskürtmeli kurutma prosesi [61].

5. SİNERLEME

Sinterleme, ileri teknoloji seramiklerinin üretiminde en önemli aşamalardan birisini oluşturmaktadır. Sinterleme sonunda ulaşılan mikroyapı, malzemenin nihai özelliklerine doğrudan etki edeceğinden bu işleme etki eden tüm parametrelerin çok iyi bilinmesi gerekmektedir [4].

Sinterleme ısı enerjisi uygulanarak metal ve seramik tozlarından yoğunluk kontrollü malzeme üretim yöntemidir [62]. Bu yöntemde, kapiler kuvvetler ve atomik yayılma ile tozlar arası gözenekler yok edilir [63]. Şekil 5.1’de sinterleme esnasında, tozların birbirine kenetlenmesi ve gözenek miktarı ile gözenek morfolojisinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 5.1: Sinterleme esnasında, tozların birbirine kenetlenmesi ve gözenek miktarı ile gözenek morfolojisinin değişimi [4].

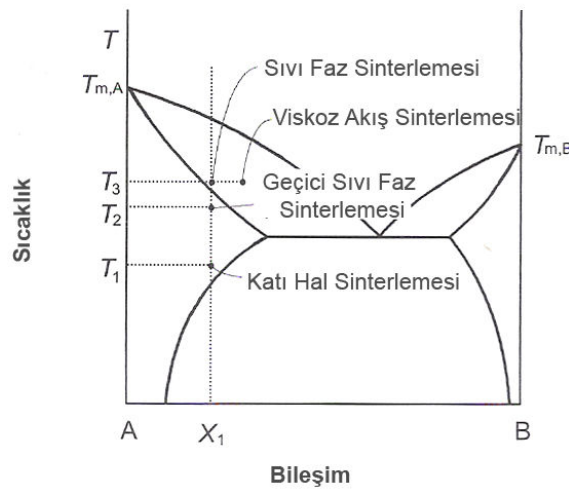
Sinterleme, birbirine temas eden parçacıkların boyunlaşmasıyla, yüksek sıcaklıklarda birbirine bağlanmasını sağlar. Yüksek sıcaklıkta atomların yayılması ve küçük parçacıkların yüzey enerjisinin azalması ile gerçekleşir. Toz boyutu birim hacimdeki yüzey enerjisiyle ters orantılıdır. Küçük boyuttaki tozlar daha yüksek özgül yüzey alanına sahip olduğu için daha hızlı sinterlenir. Sinterleme sırasında boyun büyümesi yüzey enerjisi azaltırken, tane sınırı enerjisini artırır [64].

Bir toz sisteminin sinterlenebilirliğini ve sinterlenmiş tozların mikroyapısını belirleyen birçok değişken vardır. Bu değişkenler Çizelge 5.1’de verilmiştir [62].

Çizelge 5.1: Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler.

Başlangıç malzemeleri ile ilgili değişkenler	Toz	Kimya
	şekil, boyut, boyut dağılımı, aglomerasyon	bileşim, empürite, homojenlik
Sinterleme koşulları ile ilgili değişkenler	Sıcaklık, süre, basınç, atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı	

Temel olarak sinterleme prosesi katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi olmak üzere iki gruba ayrılır. Bunların yanında viskoz akış sinterlemesi ve geçici sıvı faz sinterlemesi gibi yöntemlerde uygulanabilmektedir. Şekil 5.2’de değişik sinterleme mekanizmalarının faz diyagramı üzerinde örneklenmiştir.



Şekil 5.2 : Farklı sinterleme mekanizmalarının örnekleri [62].

Bu diyagramda T_1 sıcaklığında ve X_1 bileşiminde A ve B malzemeleri arasında katı hal sinterlemesi oluşmaktadır. Aynı bileşimdeki malzemede sıvı faz sinterlemesi T_3 sıcaklığında meydana gelmektedir [62].

Sinterlemeyi kontrol eden faktörler ise;

1. Sıcaklık (sıcaklık arttıkça sinterleme hızlanır),
2. Toz boyutu (ince tozlar sinterleme süresini kısaltır veya daha düşük sıcaklıkta sinterleme imkanı verir),
3. Tozların sıkıştırılmasındaki homojenlik,
4. Toz boyutu dağılımıdır (Tek-boyutlu tozlar, sıkı biçimde istif edilmediğinden tercih edilmez) [4].

Sinterlenen malzemenin özelliklerinde birçok değişme olur. Seramiklerde mukavemet, ısıl iletkenlik, yoğunluk, saydamlık ve yarı saydamlık artar.

Sinterleme sırasında boyun büyümesi ve yüzey alanı azalması gibi hacim değişimleri olur. Eş zamanlı olarak boyutsal çekme, yoğunlaşma, mukavemet, sertlik, elektrik ve ısı iletkenlik, elastik modülü değişimleri gerçekleşir. Sinterleme çekmesi yoğunluk artışı ve gözenek azalmasıyla oluşur. Çekme ile parçanın kısmi ham yoğunluğu sinterlenmiş kısmi yoğunluğa ulaşır. Yüksek ham yoğunluklu malzemelerden küçük sinterleme çekmeleri ve yüksek son yoğunluklara ulaşılır [64].

Dislokasyonlar ve boşluklar, sinterleme boyunca etkileşir ve hacim taşınımı ile yoğunlaşmayı artırır. Dislokasyonlar gözeneklerin yaydığı boşluk akışlarını topladığından, dislokasyon tırmanması ile yoğunlaşma hızı artar. Dislokasyonlarda ortadan kalkan boşluklar, dislokasyonların yeni kayma düzlemlerine hareket etmesini sağlar. Bunlar başlangıç aşamasında dislokasyon yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle daha etkilidir ve ısıtma ile sinterleme hızı 10 ila 100 kat artar [65].

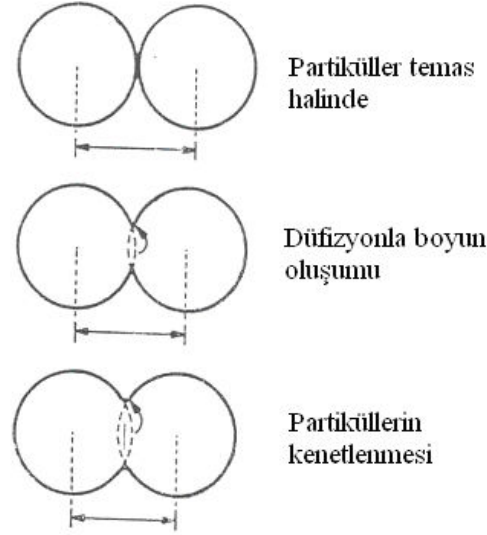
Yoğunlaşma parametresinin (Ψ) izlenmesi de bir başka hacim değişimi takibi yöntemidir. Ψ sinterleme ile olan kısmi yoğunluk değişiminin gözeneksiz katı yoğunluğuna erişmek için gerekli olan yoğunluk değişimine oranıdır (5.1) [66].

$$\Psi = (\rho_s - \rho_h) / (1 - \rho_h) \quad (5.1)$$

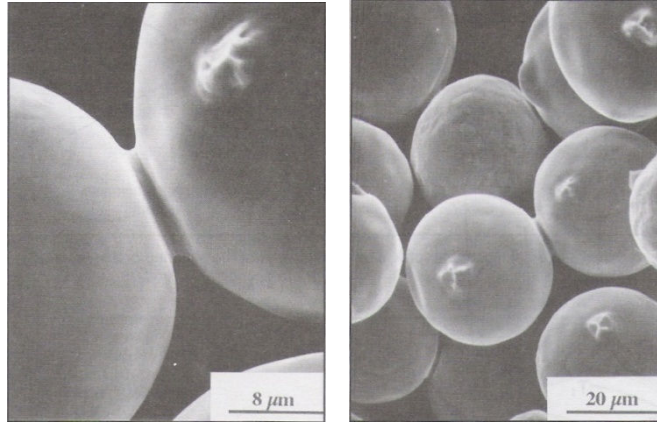
Burada ρ_s sinterlenmiş yoğunluk, ρ_h ham yoğunluktur. Yoğunlaşma, son yoğunluk, yüzey alanı ve çekme oranı sinterleme sırasında parçacıklar arası bağlanma ve gözeneklerin giderilmesi ile ilgili parametrelerdir [64].

5.1 Katı Faz Sinterlemesi

Katı-hal sinterleme, yayılma ile malzeme taşınımını içerir. Bu proses için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. Sinterleme süreci süresince iç yapıda sıvı faz oluşmaz ve bütün olaylar (yayılma, yoğunluk artışı vb.) katı halde meydana gelir. Şekil 5.3’de katı-hal sinterlemesinde malzemenin taşınımı şematik olarak görülmektedir. Atomların yayınması ile atom boşluklarını yayınması zıt yöndedir [4]. Şekil 5.4’de sinterleme sırasında partiküller arasında meydana gelen boyun oluşumunu gösteren taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir [29].



Şekil 5.3: Sinterleme esnasında, katı hal malzeme taşınımı sonucu, boyun oluşumu ile tozların kenetlenmesi [4].



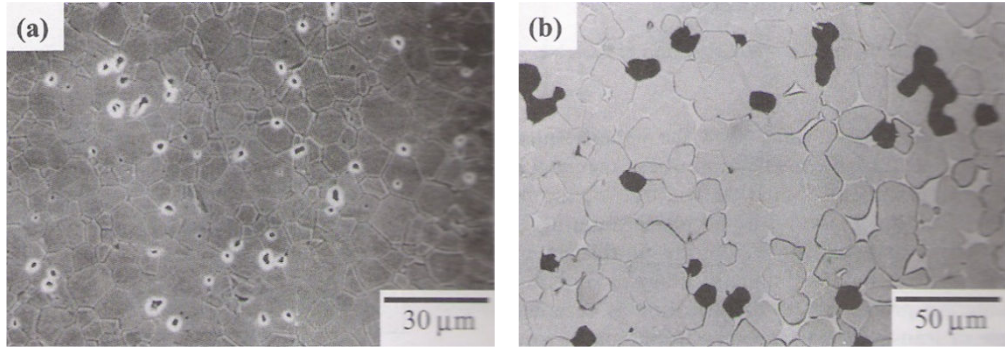
Şekil 5.4 : Sinterleme sırasında tozlarda meydana gelen boyun oluşumu için SEM görüntüleri [29].

5.2 Sıvı Faz Sinterleme Mekanizması

Sıvı faz sinterleme, endüstride birçok parçanın üretiminde kullanılır. İlk kullanımı kil esaslı minerallerden briket üretimidir. Daha sonra porselen, yalıtkan ve refrakterler gibi seramik malzemeler de üretilmiştir [66].

Sıvı faz sinterleme ile daha hızlı atomik difüzyon sağlandığından, katı faza göre daha hızlı sinterleme yapılır. Dış basınca ihtiyaç duyulmadan kapiler etkiyle katı partiküllerin yüzeyinin sıvı faz ile ıslatılması sağlanır. Bu şekilde partiküller arası sürtünme de azaltıldığından katı parçacıkların daha hızlı düzenlenmesi sağlanır. Sıvı faz sinterleme ile yüksek ergime sıcaklıklı daha sert faz ile sıvı faz oluşturan düşük ergime sıcaklıklı metalden iki fazlı kompozit malzemeler üretilir [66]. Şekil

5.5’de katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesinde elde edilen mikroyapılar görülmektedir [62].



Şekil 5.5 : (a) Katı hal sinterlemesi, (b) Sıvı faz sinterlemesi sonrası elde edilen mikroyapılar [62].

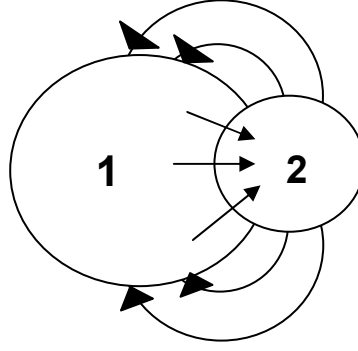
Toz partikülleri, ergime sıcaklığının yarısı civarında yüzey alanını azaltarak birbirlerine bağlanırlar. Sıvı faz sinterlemede sinterleme sıcaklığında katı partiküllerin yanısıra sıvı faz oluşur ve bu durum partiküller arası bağlanmayı artırır. Bunun dışında; gözenek yapısını değiştirir ve mukavemet, süneklik, iletkenlik ve korozyon direnci gibi özellikleri etkiler [66].

5.3 Termodinamik Faktörler

Sıvı faz sinterleme davranışını en belirleyici faktör yüzey enerjileridir. Başarılı bir sıvı faz sinterleme için kriterler;

- düşük sıcaklıkta sıvı oluşumu
- katı fazın sıvı içinde çözünürlüğü
- sıvının katı fazı ıslatması

Bu şartlarda sıvı yayılarak yüzey enerjisini düşürür. Katının sıvı içinde çözünmesiyle, hacimce yüksek oranda katı faz içeren malzemelerde gözenek giderilebilir. Bunun dışında, tane büyümesi hızı katı-sıvı yüzey enerjisiyle artar [66]. Yüzey enerjisi bir yüzeyi genişletmek için gerekli iş miktarıdır. Buharlaşma hızı, sertlik, elastik modül ve ergime sıcaklığı gibi malzeme parametreleri yüzey enerjisinin ölçüleridir [66].



Şekil 5.6 : Tane büyümesi [66].

Şekil 5.6’da tane büyümesi, diyagram olarak verilmiştir. Büyüyen iki tanenin farklı boyutta olması, tane sınırında basınç oluşturur. Büyük tane daha düşük basınca sahiptir ve daha karardır. Bu yüzden iri tane büyürken, ince tanede çekme gözlenir. İç basınç farkından dolayı tane sınırı küçük taneye doğru ilerler. İç bükey ve dış bükey düzlemlerin her ikisi de düzlemsel bir yüzey oluşturma eğilimindedir. Bahsedilen basınç farkı sıvının kapiler akışının da temelidir [66].

Yayılma esnasında sıvı da katı partikül üzerine bir kuvvet uygular. Sıvı içindeki basınç dış basınçtan daha azdır. Bu basınç farkı sıvı-buhar yüzey enerjisine bağlıdır.

5.4 Sinterleme Sırasında Meydana Gelebilecek Problemler

Teknolojide, sinterleme esnasında bazı problemlerle karşılaşılır. Bunlar çökme, aşırı yanma, bağlayıcıların yanması, ayrışma reaksiyonları ve polimorfik dönüşümlerin yer almasıdır [4].

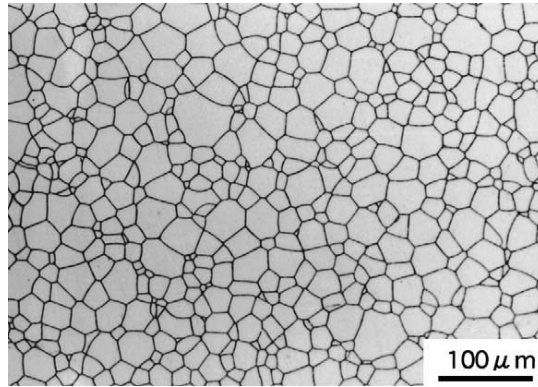
Sinterleme sırasında çökme genellikle malzemenin yetersiz desteklenmesinden kaynaklanır bu probleme çare olarak fırın içinde bir takım tedbirler alınabilir ve malzemenin pişme esnasında fırındaki konumu değiştirilir. Çökmeye aynı zamanda yaş malzemenin yoğunluğunun yer yer değişik olmasına neden olur bu durumda heterojenliğin daha önceki kademelerde ortamdan kalkması sağlanmalıdır. Aşırı pişme, tane büyümesine, fırındaki konstrüksiyon veya diğer ürünlerle reaksiyona girmeyen, şişme veya çökmeye neden olur aşırı pişme, aynı zaman da enerji sarfıyatına sebebiyet verir [4].

Oksitlerin sinterlenmesinde yayınmayı kontrol eden bileşen oksijen iyonunun difüzyonudur. Sinterleme esnasında yer alan farklı difüzyon hızları, stokiometrenin bozulmasına ve tane içerisine boşluk oluşumuna sebebiyet verir, oluşan bu boşlukları ortadan kaldırmak mümkün değildir [4].

5.5 Sinterleme Sonrası İşlemler

Seramiklerin üretiminin son aşamasında, sinterleme sonrası ısıtma işlemi yer alır. Isıtma, parlatılmış parçaları vakum ya da atmosfer altında ısıtarak, yapısal ayrıntıları belirlemek için yapılan işlemdir.

Genellikle ısıtma, sinterlenmiş seramiklerin tane sınırlarını ortaya çıkarmak için uygulanmaktadır [67]. Isıtma sıcaklığı ısıtma sırasında oluşan tane büyümesini engellemek amacıyla sinterlenen sıcaklıktan düşük olmak zorundadır [68]. Tane sınırlarına yapılan bu işlemden sonra kristallerin yüzey yayılması ile yeniden düzenlenmesi, gözenekleri ve mikro yapıları belirginleştirir. Gözenek ve mikro yapıların özellikleri taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskop ile incelenmektedir. Şekil 5.7’de bir seramik malzemenin ısıtma sonrasında optik mikroskopta görüntüsü verilmektedir.



Şekil 5.7 : Isıtma sonrasında seramik malzemesinin yüzeyi.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ve kullanım koşulları aşağıda tanıtılmaktadır.

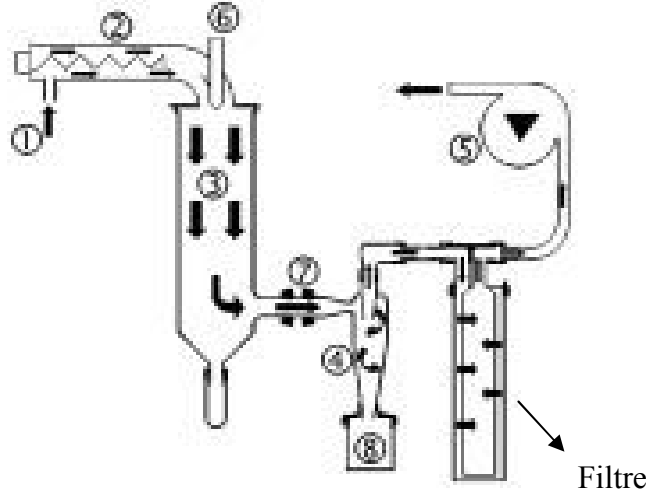
6.1 Püskürtmeli Kurutucu

Bu çalışmada, polivinilalkol ilaveli çinko oksit tozlardan hareketle üretilen kompozit tozlar Büchi™ marka Mini Spray Dryer (B290) kurutucu kullanılarak hazırlanmışlardır. Şekil 6.1a’da püskürtmeli kurutucu “Büchi™ Mini Spray Dryer (B290)” ile Şekil 6.1b’de akışkan malzemedeki nemi toplayan “Dehumidifier™ (B296)” cihazı görülmektedir.



Şekil 6.1 : (a) Büchi™ Mini Spray Dryer (B290) , (b) Dehumidifier™ (B296).

Şekil 6.2’de püskürtmeli kurutucunun şematik olarak gösterilmektedir. Şekil üzerindeki numaralar Çizelge 6.1’de tanımlandırılmıştır.

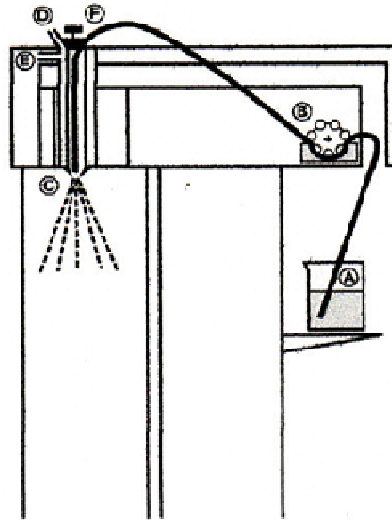


Şekil 6.2 : Püskürtmeli kurutucunun şematik gösterimi [61].

Çizelge 6.1 : Püskürtmeli Kurutucunun Tanımlanması.

Numara	Tanımlama
1	Hava girişi
2	Isıtıcı
3	Kurutma odası, ürünün hava ile temasta kaldığı asıl kurutma işleminin gerçekleştiği kısım
4	Siklon, kurutulan ürünün havadan ayrıştığı kısım
5	Aspiratör
6	Isı sensörü, hava girişi
7	Isı sensörü, hava çıkışı
8	Son ürünün toplandığı kap

Şekil 6.3’de ürün akış diyagramı gösterilmektedir. Çizelge 6.2’de ise ürün akış diyagramındaki harfler tanımlandırılmıştır. Hazırlanan çözelti pompadaki sıvı besleme ünitesi ile iki akışkan ağızlıktan kurutma odasına püskürtülmektedir.



Şekil 6.3 : Ürün Akış Diyagramı [61].

Çizelge 6.2 : Ürün Akış Diyagramının Tanımlanması.

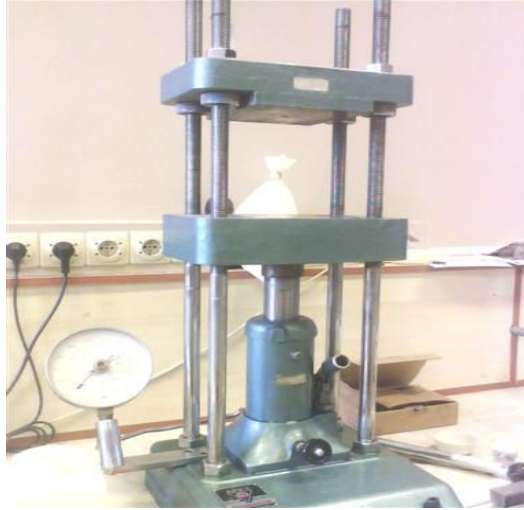
Harf	Tanımlama
A	Çözelti, emülsiyon veya dağıtıcı
B	Pompadaki sıvıyı besleme ünitesi
C	İki akışkan ağızlık
D	Sıkıştırılmış hava ya da inert gazı sağlama bağlantısı
E	Soğuk su bağlantısı
F	Ağızlık temizleme cihazı

Hava filtresinden emilen hava ısıtıcıdan geçilmekte ve kurutma odasının üstündeki bölümden oda içine beslenmektedir. Aynı anda hava yardımıyla dönen atomizörden ince damlacıklar halinde püskürtülen çözelti, emülsiyon veya dağıtıcı ile sıcak hava karşılaşmaktadır. Başlangıçta püskürtülen çözelti, emülsiyon veya dağıtıcı ve hava karışımı spiral bir yol takip ederek, kurutucu tabanına doğru inmektedir. Bu esnada çözücü buharlaşmakta ve sıcak gaz, hava karışımı ile birlikte yönünü değiştirmektedir. Sıcak gaz, hava karışımı ile birlikte kurutucunun merkezinden yukarı geçerek kurutucuyu terk ederken siklona gitmektedir. Kurutulmuş ürün konik tabanda toplanmaktadır. Siklona bir açı ile giren sıcak hava bir dönme hareketi ile hareket ederken santirfüj kuvvet katı parçacıkları merkezkaç kuvveti ile fırlatır ve katı parçacıklardan temizlenmiş hava siklonu terk eder [52].

Püskürtmeli kurutma tekniğinin uygulama parametreleri, yapılan deneysel çalışmalar ve literatür araştırmaları ile belirlenmiştir. Deneysel çalışma olarak; bağlayıcı olarak PVA miktarı, çözücü miktarı ve sıcaklık ile ilgili farklı uygulamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile uygun kurutma parametreleri belirlenmiş ve verimli bir çalışma uygulanmıştır. Buna göre; besleme oranının %15, aspiratör oranının %100 ve kurutma sıcaklığının 180 °C olmasına karar verilmiştir.

6.2 Presleme

Püskürtmeli kurutma işleminden geçmiş tozları; tek eksenli hidrolik preste 12,7 mm çapında kalıplar kullanılarak 100 MPa, 200 MPa ve 300 MPa basınç altında preslenmiştir. Preslemede kullanılan kalıplar, numunelerin kalıptan kolayca çıkarılabilmesi için çinkostearat ile yağlanmıştır. Şekil 6.4’de kullanılan tek eksenli hidrolik pres gösterilmektedir.



Şekil 6.4 : Tek eksenli hidrolik el presi

6.3 Sinterleme

Tozların hazırlanışında bağlayıcı malzeme kullanıldığından, numunelere sinterleme öncesinde bağlayıcı giderme adımı uygulanmıştır. Hazırlanan tüm ZnO-PVA kompozit numuneler bağlayıcı giderme amaçlı kullanılan Protherm™ Bağlayıcı Giderme Fırınında (Şekil 6.5) 600 °C’de 2sa bekletilmiş ve PVA ortamdan uzaklaştırılmıştır. Bağlayıcı giderme rejiminde ısıtma/soğutma oranı 2 °C/dk olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.5 : Protherm™ Bağlayıcı giderme fırını

Preslenmiş ham numunelerin sinterleme rejimine karar verilmesi aşamasında literatür araştırmaları yapılmıştır. Buna göre; çinko oksit için standart olarak uygulanan

sinterleme sıcaklıklarının en düşük 950 °C ve en yüksek 1400 °C olduğu görülmüştür. Sinterleme esnasında numunelerin mümkün olduğunca yüksek bir yoğunluğa ulaşılabilmesi için yeterli zaman olmalıdır. Bunun için 10 °C/dakika ısıtma hızında en yüksek sıcaklık olan 950 °C ve 1400 °C'ye çıkılmış ve 3 saat bekleme süresi uygulanmıştır. Sinterlenmiş numunelerin tane sınırlarını ortaya çıkarmak için ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için 1250 °C'de 30 dk bekletilerek sinterlenmiştir. Şekil 6.6'da kullanılan Protherm Standart Oda™ Fırınları gösterilmektedir.



Şekil 6.6 : Protherm Standart Oda™ Fırınları

6.4 Karakterizasyon Çalışmaları

6.4.1 Partikül boyut ölçümü

Başlangıç tozlarının ve püskürtmeli kurutucudan geçmiş tozların partikül boyut dağılımı ölçümleri Malvern Instruments™ marka Mastersizer 2000 (Şekil 6.7) model lazer partikül boyut ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Partikül boyut ölçümleri saf su ortamında yapılmıştır. Cihazda ölçüme başlamadan önce tozlar Bandalin Sonorex marka ultrasonik banyoda bekletilerek aglomerasyonların dağıtılması amaçlanmıştır.



Şekil 6.7: Malvern Instruments™ Lazer partikül boyut ölçüm cihazı

6.4.2 Faz analizleri

Başlangıç tozu, püskürtmeli kurutucudan geçmiş tozların ve sinterlenmiş numunelerin faz analizleri Bruker™ D8 Advance X ışınları difraktometresi (XRD) cihazında, 40 kV ve 40 mA şartlarında $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.8’de Bruker™ D8 Advance marka X ışınları difraktometresi cihazı görülmektedir.



Şekil 6.8: Bruker™ X Işınları difraktometresi

6.4.3 Yüzey alanı ölçümleri

Başlangıç tozunun ve püskürtmeli kurutma işleminden geçmiş tozların yüzey alanları, Autosorb-1™ cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Yüzey alanı ölçümlerinde çok tabaka gaz adsorpsiyonu yöntemi (multi-point BET) kullanılarak beş noktadan

yüzey alanı ölçümleri alınmıştır. Şekil 6.9'da yüzey alanı ölçümlerinin gerçekleştirildiği cihaz görülmektedir.



Şekil 6.9 : Quantachrome™ Yüzey alanı ölçüm cihazı

BET yüzey alanı ölçümleri iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada toz üzerindeki mevcut gaz atılımı sağlanır. Bu proses için helyum doldurucu gaz olarak kullanılmaktadır. Gaz atılma için sıcaklık 60°C olarak belirlenmiştir. Gaz atılma aşamasından sonra emilen gaz azot yüzey alanı ölçmek için kullanılır. Bu aşamalar sonunda, tozun yüzey alanı tespit edilmiştir.

6.4.4 Yoğunluk ölçümleri

6.4.4.1 Tozların yoğunluk ölçümleri

Başlangıç tozunun ve püskürtmeli kurutucudan geçmiş tozların görünür yoğunlukları Şekil 6.10'da görülen minyatür Arnold görünür yoğunluk ölçüm seti (Arnold Aparent Density) ve gerçek yoğunlukları Şekil 6.11'de görülen Quantchrome Instruments marka Ultrapynometer™ 1000 modeli gaz piknometresi yardımıyla ölçülmüştür.



Şekil 6.10 : Minyatür Görünür Yoğunluk Ölçüm Seti (Arnold Aparent Density)



Şekil 6.11 : Quantachrome™ Yoğunluk ölçüm cihazı

6.4.4.2 Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri

Preslenmiş numunelerin ham yoğunlukları, hacimsel boyutların ölçülmesi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunluk ölçümleri için ise, Arşimed yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde; önce havada daha sonra sıvı içerisinde numuneler tartılmış, havadaki ağırlık ölçülen bu iki değer arasındaki farka bölünmüş ve ölçüm için kullanılan sıvının yoğunluğu ile çarpılmıştır. Şekil 6.12’de yoğunluk ölçümlerinin yapıldığı Precisa™ XB220A marka hassas terazi ve kullanılan aparatlar görülmektedir.



Şekil 6.12 : Precisa™ XB220A marka hassas terazi.

6.4.5 Taramalı elektron mikroskobu çalışmaları

Çalışmada kullanılan başlangıç tozlar, püskürtmeli kurutucudan geçmiş tozlar ve sinterlenmiş numunelerin taramalı elektron mikroskop çalışmaları (SEM) Jeol™-JSM-T330 model cihaz ile numunelerin 100x, 200x, 1000x, 1500x ve 2000x

büyütmede 20 kV da görüntüleri gerçekleştirilmiştir. Böylece başlangıç malzemelerinin morfolojik ve kristal şekli ve partikül boyutları hakkında bilgi elde edilmesi amaçlanmıştır. Şekil 6.13.a'da Jeol™-JSM-T330 (SEM) görülmektedir. Sinterlenmiş numuneler tane sınırlarının gözlenebilmesi için ısıt tavlama ile dağlanmıştır. Dağlanmış numuneler Şekil 6.13.b'de gösterilen Nikon™ Eclipse L150 marka optik mikroskop (OM) ile incelenmiştir.



Şekil 6.13 : a) Jeol™-JSM-T330 Taramalı Elektron Mikroskobu, b) Nikon™ Metal optik mikroskobu.

6.4.6 Isıl analizler

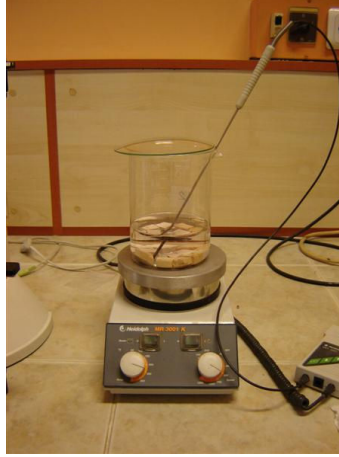
Püskürtmeli kurutma işleminden geçmiş tozların ısıl karakterizasyonları, TA Instruments™ SDT Q600 model simültane DTA-TG-DSC analiz cihazı ile 1400°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızıyla başlangıç tozunun ve ZnO-PVA kompozit tozlarının DTA grafikleri elde edilmiştir. Numuneler platin potalarda analiz edilmiştir. Şekil 6.14'de TA Instruments™ termal analiz cihazı görülmektedir.



Şekil 6.14 : TA Instruments™ Isıl Analiz Cihazı

6.4.7 Suda kaynatma metodu

Suda kaynatma metodu, sinterlenmiş seramik numunelerin Arşimet prensibi ile yoğunluk, su emme ve gözeneklilik değerlerinin hesaplanmasında ilk safhayı teşkil etmektedir. Saf su dolu kaba her bir şekillendirme şekli ve kompozisyon için numuneler hazırlanmıştır. Elle şekillendirilen çubuk numunelerin üç ayrı yerinden enine kesit alınmış ve su dolu kap içerisindeki numuneler Şekil 6.15’da gösterilen elektrikli ısıtıcı üzerine konularak 4 saat süreyle suda kaynaması sağlanmıştır.



Şekil 6.15 : Manyetik Karıştırıcı

6.4.8 Su absorpsiyon deneyi (Su emme)

Su emme özelliği, seramik malzemeler içinde boşluklu olanlar için önem kazanır. Su emme oranı seramik malzemenin kullanılma amacını belirleyen bir büyüklüktür. Bu büyüklük malzemenin ne oranda boşluklu oranda olduğunu gösterdiği için aranan fonksiyonu karşılayabilecek bir büyüklükte olmalıdır.

Suda kaynatılmış ve soğutularak bekletilmiş numuneler, su dolu kaptan çıkarılıp, Arşimet prensibine göre suda dengeli olan hassas terazide tartılmış, sonra bu numuneler bir kâğıt havlu ile silinip, tekrar hassas terazide tartılmıştır. Buradan elde edilen değerler aşağıdaki formülde yerine konularak % su absorpsiyon değerleri bulunmuştur.

A = Su Absorpsiyonu

M₂ = Kaynatma Sonrası Ağırlık

M₁ = Kaynatma Öncesi Ağırlık

$$\% A = \frac{(M_2 - M_1)}{(M_1)} \times 100 \quad (6.2)$$

Ayrıca bu deney sonucu bulunan değerler yardımı ile % porozite değerleri de hesaplanmıştır.

B = Porozite

d_1 = Bulunan Yoğunluk

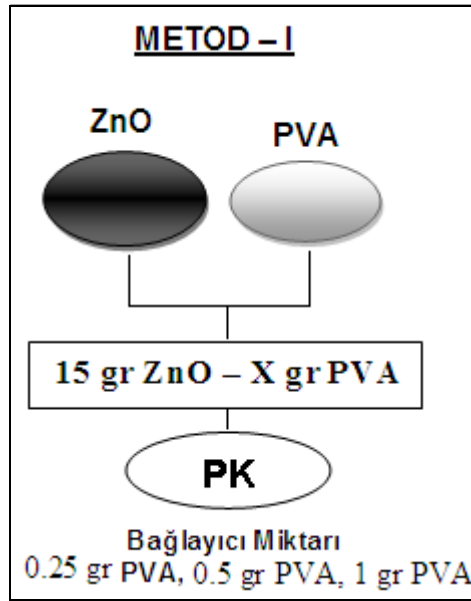
d_2 = Teorik Yoğunluk

$$\% B = 100 - \frac{(d_1 \times 100)}{(d_2)} \quad (6.2)$$

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

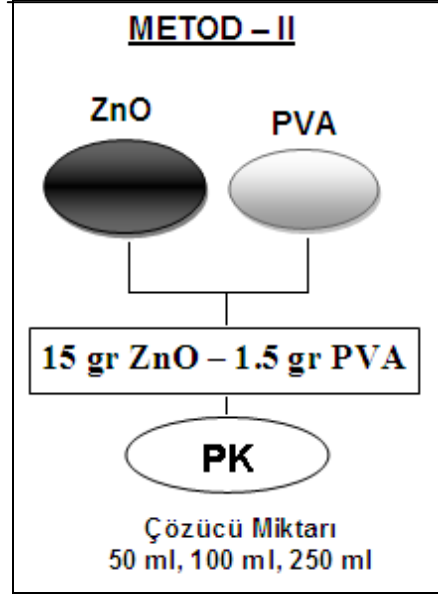
Bu çalışmada, ilk aşamada püskürtmeli kurutma (PK) yönteminin ZnO-PVA kompozit tozlarının verimi ve mikroyapı özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. İkinci aşamada ise, ZnO-PVA kompozit tozların yüksek sıcaklık davranışları üzerine etkileri incelenmiştir.

İlk aşamada, çalışmada kullanılacak toz numuneler 3 farklı yol izlenerek hazırlanmıştır. İlk yöntem METOD-I olarak adlandırılmış ve Şekil 7.1’de gösterilmiştir. Kompozit tozlar, çözücü olarak kullanılan 50 ml saf su ve ana malzeme olan 15 gr ZnO tozuna farklı miktarlarda bağlayıcı (PVA) ilave edilmesiyle oluşturulmuştur. Bu yöntemde; püskürtmeli kurutucunun siklon bölümündeki ZnO-PVA kompozit tozları baz alınarak bağlayıcı miktarının, mikroyapıya ve verime etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmada yapılan deneyler altışar kere tekrarlanmıştır. Aynı şartlar altında (Besleme oranı %15, Aspiratör oranı %100 ve Kurutma Sıcaklığı 180°C) hazırlanan bu kompozit tozların verimleri hesaplanarak standart sapmaları bulunmuştur.



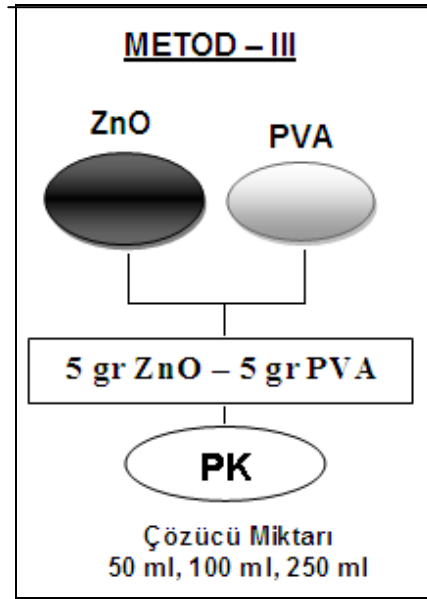
Şekil 7.1 : METOD-I için akış şeması

İkinci yöntem METOD-II olarak adlandırılmış ve Şekil 7.2’de gösterilmiştir. Kompozit tozlar, 15 gr ZnO ve 1.5 gr PVA tozlarına farklı miktarlarda saf su eklenmesiyle elde edilmiştir. Bu yöntemde; püskürtmeli kurutucunun siklon bölümündeki ZnO-PVA kompozit tozları baz alınarak çözücü miktarının, mikroyapıya ve verime etkisi incelenmiştir.



Şekil 7.2 : METOD-II için akış şeması

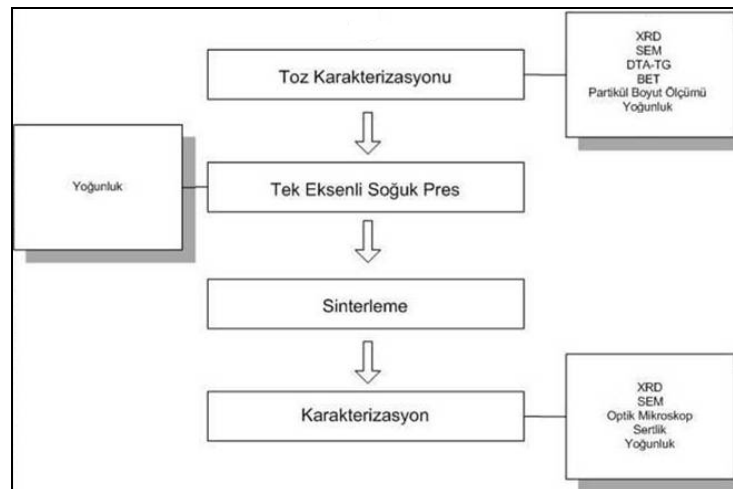
Üçüncü yöntem METOD-III olarak adlandırılmış ve 7.3’de gösterilmiştir. Bu yöntemde; kompozit tozlar, 5 gr ZnO ve 5 gr PVA tozlarının farklı miktarlarda saf su eklenmesiyle elde edilmiştir. Püskürtmeli kurutucunun siklon bölümündeki 1/1 oranında hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozlarının mikroyapısındaki değişikliklerinin ve verimin incelenmesi amaçlanmıştır.



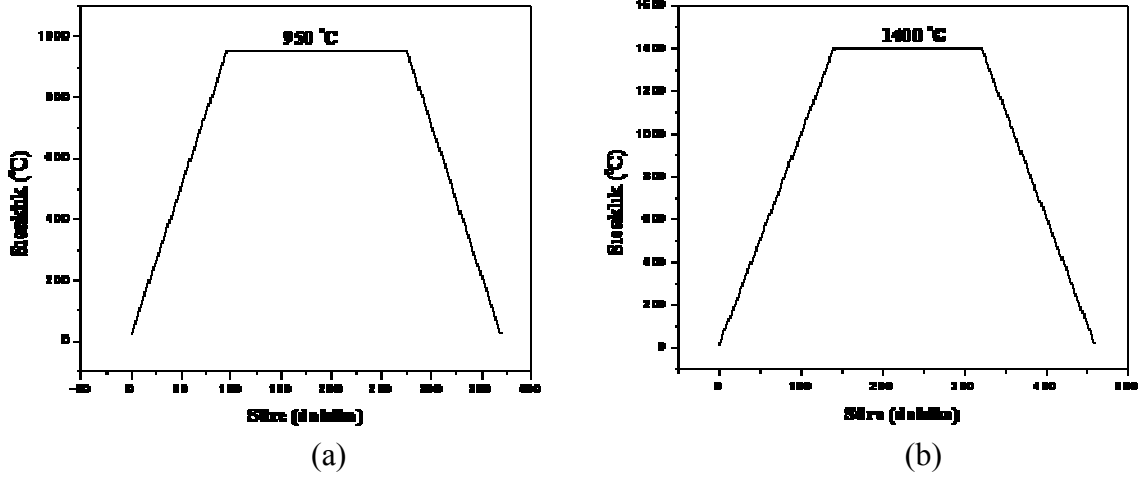
Şekil 7.3 : METOD-III için akış şeması

Tozların hazırlanışından sonra yapılan tüm deneysel çalışmalar için akış şeması Şekil 7.4’de verilmiştir. 3 farklı yöntem ile hazırlanan tozlar SEM, XRD, partikül boyut ölçümü, BET, görünür ve gerçek yoğunluk ölçümü, DTA ile karakterize edilmiştir. ZnO- PVA kompozit tozları 950°C ve 1400°C’de sinterlenmiş ve uygun sıcaklık belirlenmiştir. Tek eksenli soğuk pres ile 100, 200 ve 300 MPa basınç altında şekillendirilen silindirik numuneler, uygun sıcaklıkta sinterlenmiştir. Şekil 7.5a ve Şekil 7.5b’de kullanılan sinter rejimi gösterilmektedir.

Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu XRD, SEM, optik mikroskop, sertlik ve yoğunluk ölçümleriyle tamamlanmıştır.



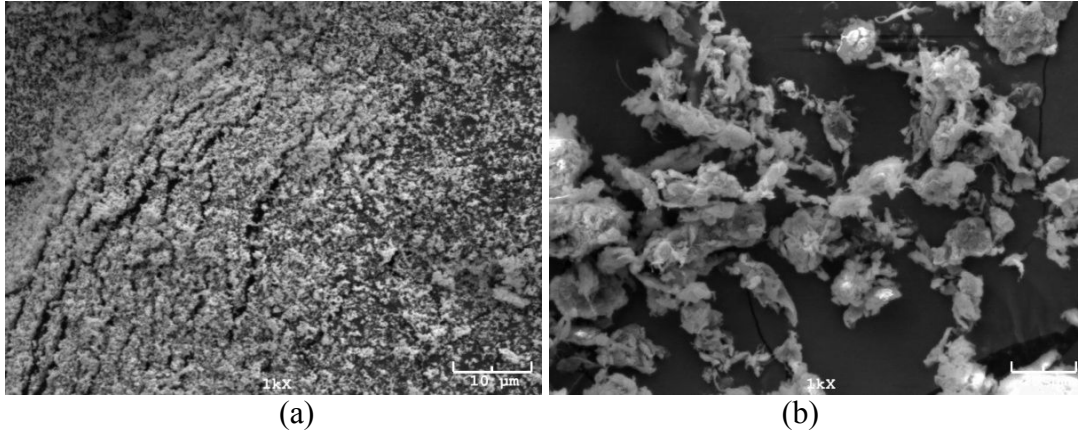
Şekil 7.4 : Tozların hazırlanışından sonra yapılan deneysel çalışmalar için akış şeması.



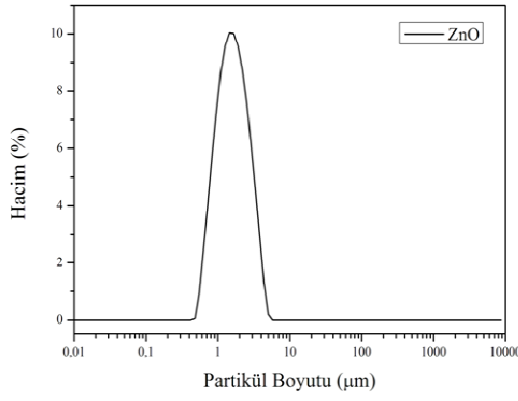
Şekil 7.5 : (a) 950 °C ve (b) 1400 °C için sinter rejimi.

7.1 Tozların Karakterizasyonu

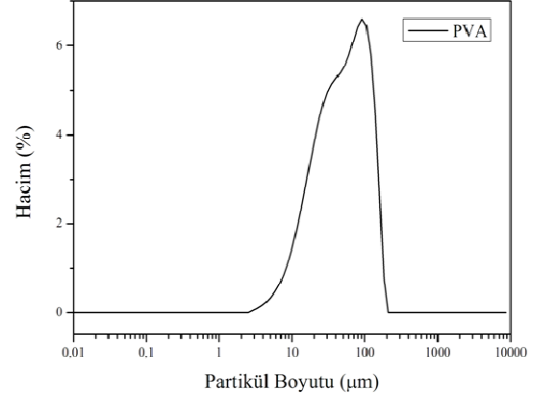
Bu çalışmada kullanılan çinko oksit (Şekil 7.6a) tozu Alfa AesarTM firmasından, polivinilalkol (Şekil 7.6b) tozu ise FarmakimTM firmasından temin edilmiştir. ZnO tozları 1 µm civarındaki partiküllerden oluşmaktadır. PVA tozları ise, kaba partiküller içermektedir. Her iki toz için partikül boyut dağılımı grafikleri Şekil 7.7’de, analiz sonuçları ise Çizelge 7.1’de verilmiştir. ZnO başlangıç tozu için XRD diyagramı Şekil 7.8’de verilmiştir.



Şekil 7.6: Başlangıç tozlarının SEM görüntüleri; (a) ZnO ve (b) PVA.



(a)



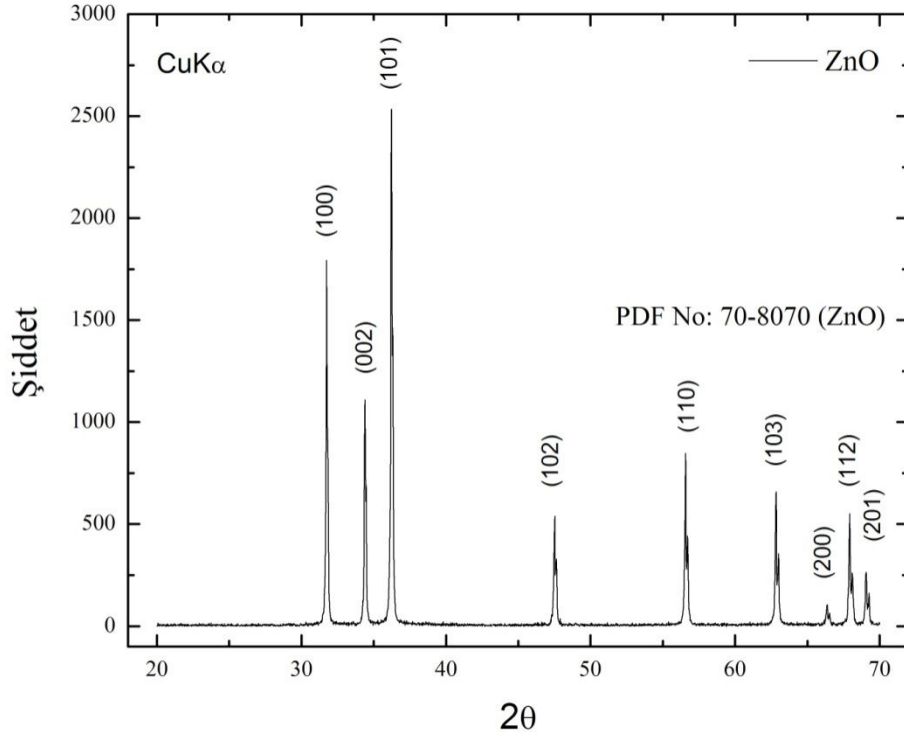
(b)

Şekil 7.7 : Başlangıç tozlarının partikül boyut dağılımları; (a) ZnO ve (b) PVA.

Partikül boyut dağılımı sonuçlarına göre; ZnO tozlarının ortalama partikül boyutu 1.8 μm , D_{50} değeri 1.6 μm 'dur. PVA tozları aglomere yapıda olduğundan D_{50} değeri 53.5 μm , ortalama partikül boyutu 64.6 μm olarak tespit edilmiştir. Yapılan BET analizlerine göre; ZnO tozunun yüzey alanı 5.23 m^2/g olarak bulunmuştur. ZnO tozunun yoğunluk ölçümleri yapıldığında, görünür yoğunluk 0.49 g/cm^3 ve gerçek yoğunluk ise 6.05 g/cc olarak ölçülmüştür.

Çizelge 7.1 : Başlangıç ZnO ve PVA tozları için partikül boyut ölçümü sonuçları.

	ZnO	PVA
D_{10}	0.3 μm	15.5 μm
D_{50}	1.6 μm	53.5 μm
D_{90}	3.1 μm	131.5 μm
D_{Ort}	1.8 μm	64.6 μm

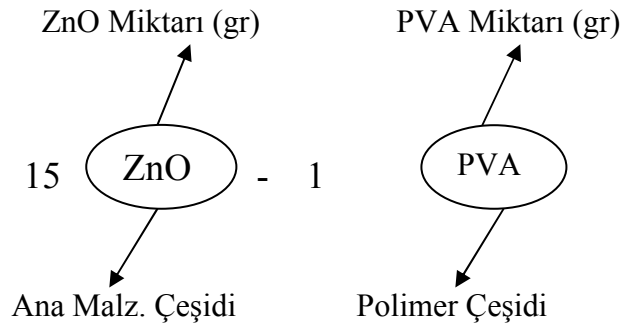


Şekil 7.8 : ZnO başlangıç tozu için XRD diyagramı.

Şekil 7.8’de çalışmada kullanılan ZnO tozunun XRD diyagramı görülmektedir. Pikler JCPDS kart numarası olan 70–8070 ile karşılaştırıldığında, ZnO tozlarının hegzagonal yapıda olduğu görülür. Ana latis sabitleri, $a=0.325$ nm ve $c=0.520$ nm’dir.

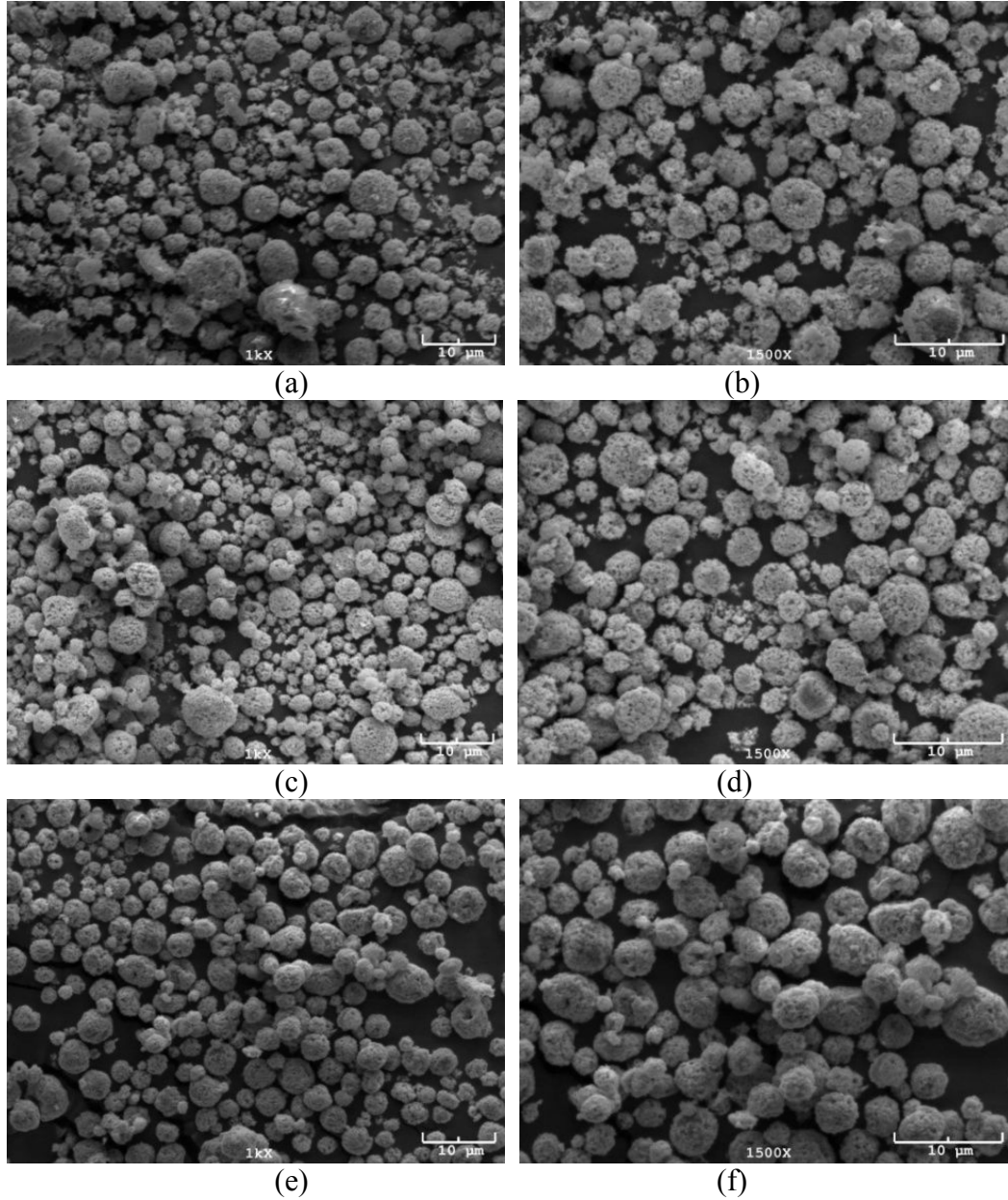
7.1.1 Bağlayıcı miktarının etkisi

Farklı miktarlarda PVA (0.25 gr, 0.5 gr ve 1 gr) ilave edilerek oluşturulan tozlar püskürtmeli kurutucudan geçirilmiştir. Çalışma sırasında kullanılan kompozisyonlar için numunelere birer kod verilmiş ve Şekil 7.9’da gösterilmiştir. 15 gr ZnO tozu için 15ZnO, 0.25 gr PVA tozu için 0.25PVA, 0.5 gr PVA tozu için 0.5PVA, 1 gr PVA tozu için 1PVA olarak kodlanmıştır.



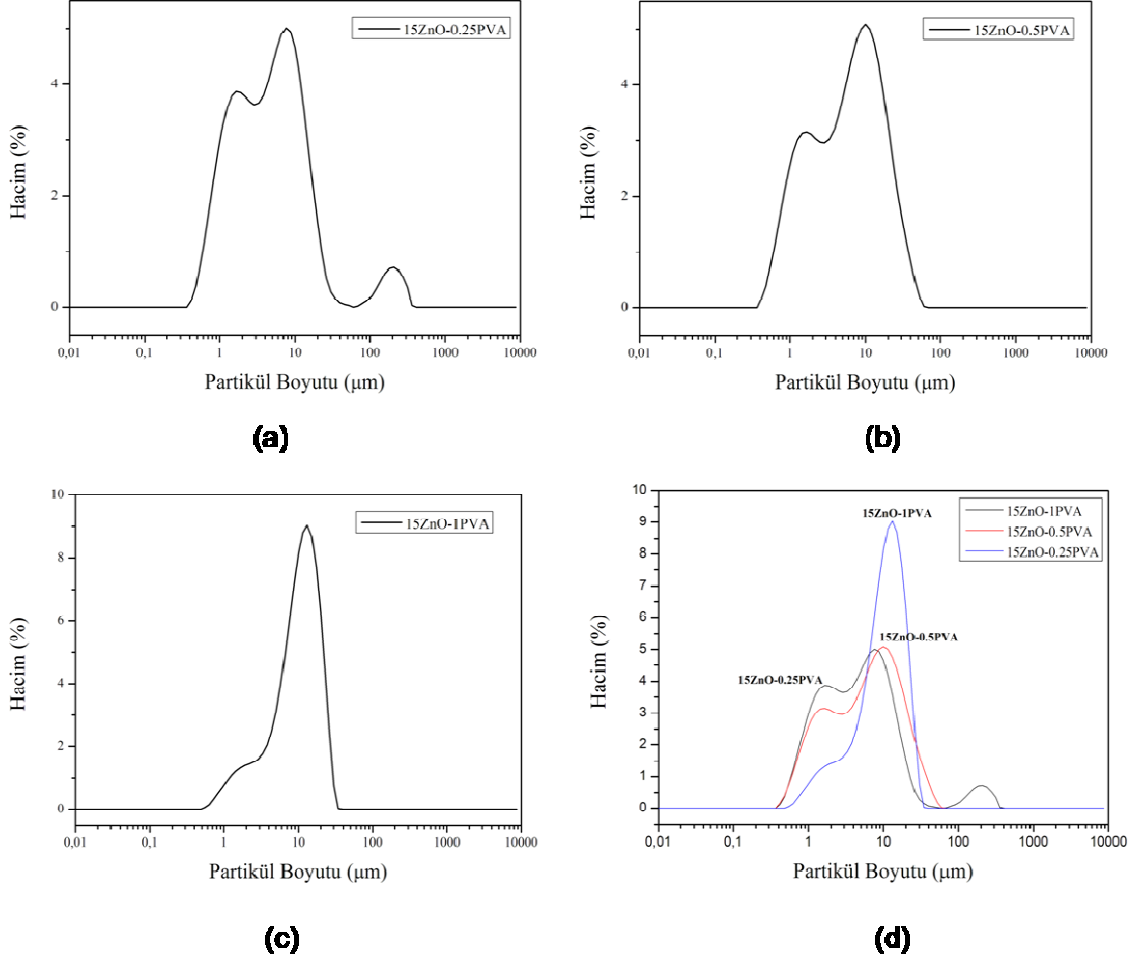
Şekil 7.9 : Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek oluşturulan tozların kodlanması.

Bağlayıcı miktarının; kompozit tozların şekli, boyut dağılımı, yüzey alanı, ağırlık kaybı, faz oluşumu, verimi, görünür ve gerçek yoğunluğu üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır (METOD-I). Hazırlanan bu ZnO-PVA tozlarının SEM görüntüleri Şekil 7.10'da verilmiştir. 0.25 gr PVA ilavesi ile hazırlanıp püskürtülen ZnO-PVA kompozit tozlarının (Şekil 7.10a ve Şekil 7.10b), küresel yapıda olduğu görülmektedir. 0.5 gr PVA (Şekil 7.10c ve Şekil 7.10d) ve 1 gr (Şekil 7.10e ve Şekil 7.10f) ilave edilerek püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş tozların SEM görüntüleri incelendiğinde ise, küresel yapının daha fazla arttığı görülmektedir.



Şekil 7.10 : Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş ZnO-PVA tozların SEM görüntüleri; (a) ve (b) 15ZnO-0.25PVA, (c) ve (d) 15ZnO-0.5PVA, (e) ve (f) 15ZnO-1PVA.

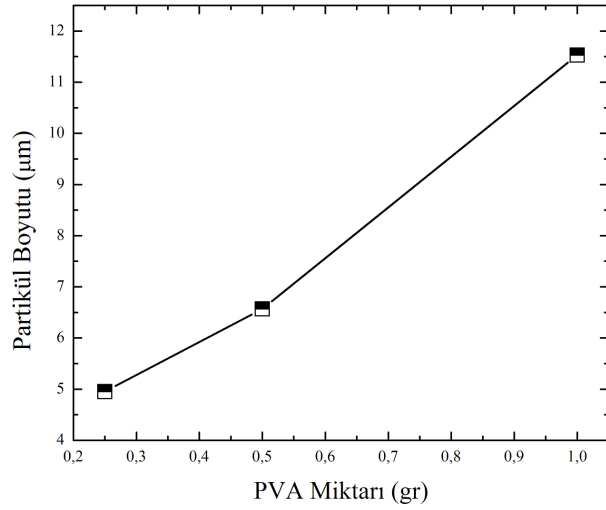
Şekil 7.11’de farklı miktarlarda PVA katılarak püskürtülmüş tozların partikül boyut dağılımı grafikleri verilmiştir. Analiz sonucunda partikül boyutları Çizelge 7.2’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre, artan PVA miktarı ile tozların partikül boyutunun oldukça arttığı tespit edilmiştir. Bu tozların partikül boyutlarının değişimini gösteren grafik Şekil 7.12’de gösterilmiştir.



Şekil 7.11 : Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek PK’dan geçirilmiş tozların partikül boyutları; (a) 15ZnO-0.25PVA, (b) 15ZnO-0.5PVA, (c) 15ZnO-1PVA, (d) 0.25 gr, 0.5 gr ve 1 gr miktarlarında PVA karşılaştırma.

Çizelge 7.2: Püskürtülmüş ZnO-PVA tozların partikül boyutları.

Numune	Partikül Boyutu (µm)
15ZnO-0.25 PVA	4.95
15ZnO-0.5PVA	6.57
15ZnO-1PVA	11.13

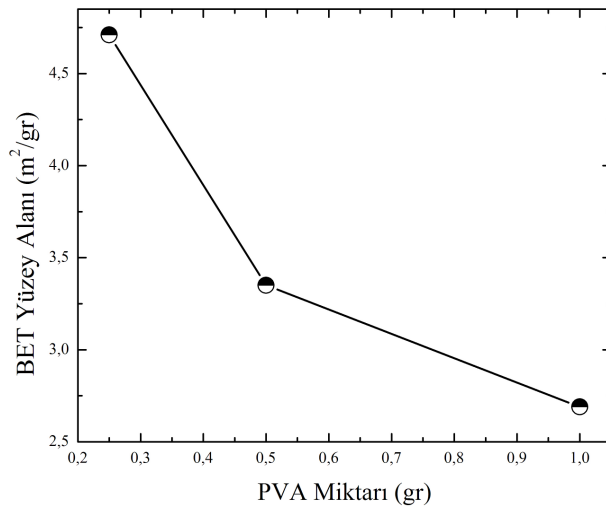


Şekil 7.12 : ZnO-PVA kompozit tozların partikül boyut değişimlerini gösteren grafik.

Farklı miktarlarda PVA ile hazırlanmış ZnO-PVA kompozit tozların yüzey alanı (BET) analiz sonucunda yüzey alanı ölçümleri Çizelge 7.3’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, artan PVA oranı ile yüzey alanının azaldığı tespit edilmiştir. Bu tozların yüzey alanı değişimlerini gösteren grafik Şekil 7.13’de gösterilmiştir.

Çizelge 7.3 : ZnO-PVA kompozit tozların yüzey alanı ölçümleri.

Numune	Yüzey Alanı (m ² /gr)
15ZnO-0.25PVA	4.71
15ZnO-0.5PVA	3.35
15ZnO-1PVA	2.69



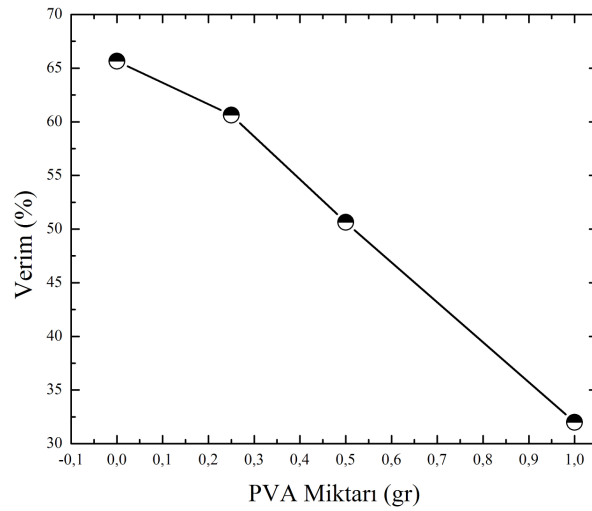
Şekil 7.13 : ZnO-PVA kompozit tozların yüzey alanı değişimlerini gösteren grafik.

Püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş ZnO-PVA kompozit tozların verimleri hesaplanmış ve verim sonuçları Çizelge 7.4’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre; PVA

oranının artması verimin azaldığı tespit edilmiştir. Püskürtmeli kurutucunun siklon, kurutma odası ve filtre bölümüne yapışan tozların daha fazla olması verimin azalmasına sebep olmuştur. Şekil 7.14’de farklı miktarlarda PVA ile hazırlanan kompozit tozların verim grafiği gösterilmiştir.

Çizelge 7.4 : Farklı miktarlarda PVA ile hazırlanan kompozit tozların % verim sonuçları.

Numune	Verim (%)
ZnO	65.66
15 ZnO-0.25 PVA	60.63
15 ZnO-0.5PVA	50.64
15ZnO-1PVA	31.98



Şekil 7.14 : Farklı miktarlarda PVA ile hazırlanan kompozit tozların % verim grafiği.

Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek püskürtülmüş ZnO-PVA kompozit tozlarının altı kere tekrarlama deneyleri yapılmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır. Hesaplanan standart sapmalarının sonuçları Çizelge 7.5, Çizelge 7.6 ve Çizelge 7.7’de verilmiştir.

Çizelge 7.5 : 15 gr ZnO ve 0.25 gr PVA ile hazırlanan kompozit tozlarının standart sapma sonuçları.

<i>Deney No</i>	<i>Siklon'da elde edilen toz miktarı (gr)</i>	<i>Kurutma Odası'nda elde edilen toz miktarı (gr)</i>	<i>Toplam toz miktarı (gr)</i>
1	7.59	3.03	10.62
2	8.79	3.73	12.52
3	9.88	2.65	12.53
4	10.13	1.63	11.76
5	8.93	4.09	13.01
6	9.25	3.06	12.31
Ortalama	9.05±0.9	3.03±0.9	12.12±0.8

Çizelge 7.6 : 15 gr ZnO ve 0.5 gr PVA ile hazırlanan kompozit tozlarının standart sapma sonuçları.

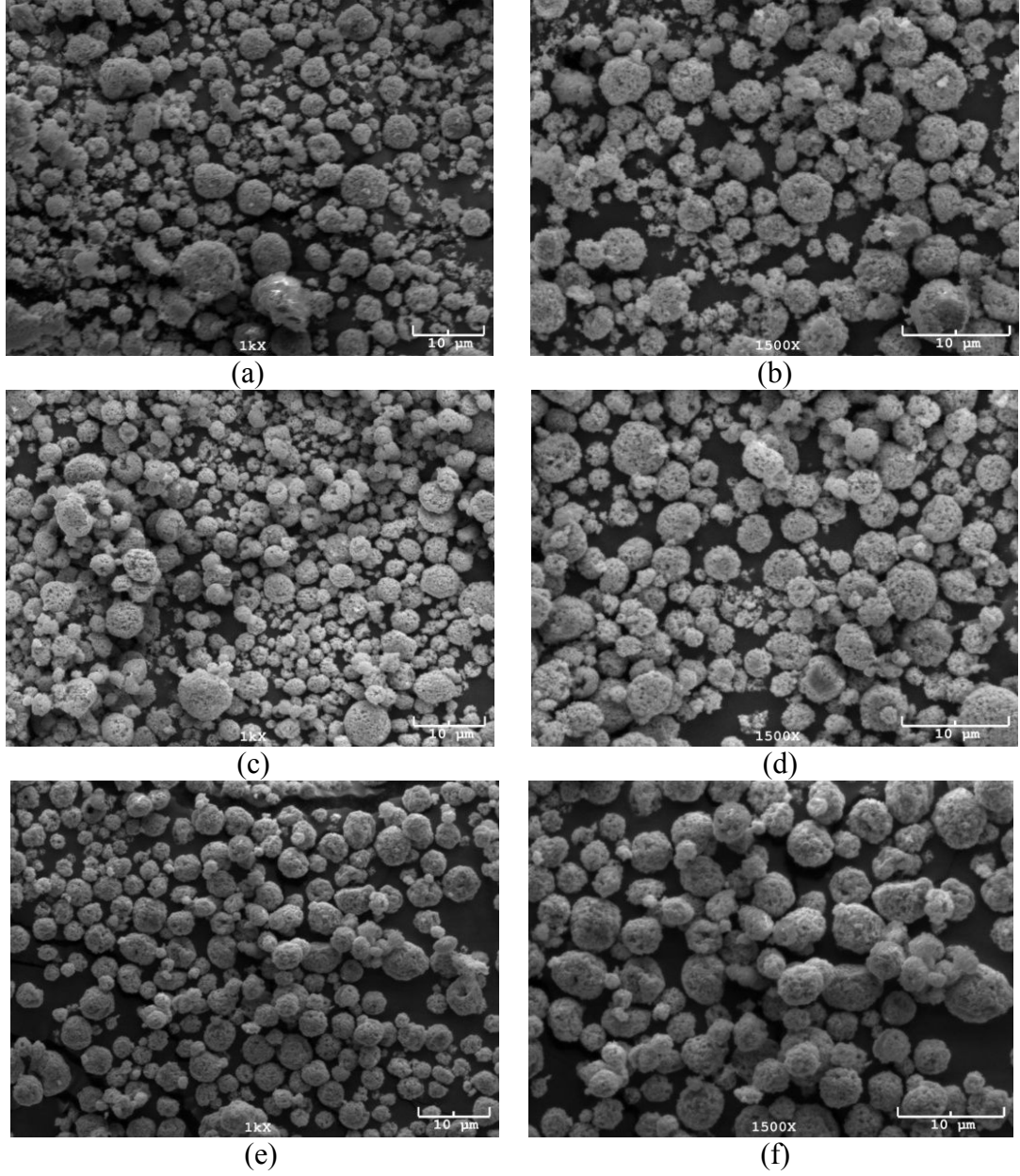
<i>Deney No</i>	<i>Siklon'da elde edilen toz miktarı (gr)</i>	<i>Kurutma Odası'nda elde edilen toz miktarı (gr)</i>	<i>Toplam toz miktarı (gr)</i>
1	8.53	4.51	13.04
2	6.84	4.56	11.40
3	7.85	5.24	13.09
4	7.42	4.51	11.93
5	7.39	3.98	11.37
6	7.14	4.25	11.40
Ortalama	7.53±0.6	4.51±0.4	12.04±0.8

Çizelge 7.7 : 15 gr ZnO ve 1 gr PVA ile hazırlanan kompozit tozlarının standart sapma sonuçları.

<i>Deney No</i>	<i>Siklon'da elde edilen toz miktarı (gr)</i>	<i>Kurutma Odası'nda elde edilen toz miktarı (gr)</i>	<i>Toplam toz miktarı (gr)</i>
1	4.74	1.84	6.58
2	5.35	1.10	6.45
3	5.01	1.94	6.95
4	3.36	3.23	6.59
5	5	2.91	7.92
Ortalama	4.69±0.8	2.2±0.9	6.9±0.6

Standart sapma, dağılımın ne yaygınlıkta olduğunu gösteren bir ölçüdür. Standart sapma büyüdükçe dağılım yaygınlaşır. Genel olarak, standart sapmanın küçük olması; ortalamadan sapmaların ve riskin az olduğunu, büyük olması ise; ortalamadan sapmaların, riskin çok olduğunu göstergesidir. Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek hazırlanmış ZnO-PVA kompozit tozlarının standart sapmaları ortalamadan oldukça fazla küçüktür. Buna göre; aynı şartlarda püskürtmeli kurutma tekniği ile hazırlanan kompozit tozlar yaklaşık olarak aynı verimlere sahip olduğu görülmektedir.

Standart sapmaları hesaplanan ZnO-PVA tozlarına ait tekraralama deneylerinin SEM görüntüleri Şekil 7.15'de verilmiştir. 0.25 gr PVA ilavesi ile hazırlanıp püskürtülen ZnO-PVA kompozit tozlarının 2. ve 6. deneylerinin (Şekil 7.15a ve Şekil 7.15b) aynı küresel yapıda olduğu görülmektedir. 0.5 gr PVA (Şekil 7.15c ve Şekil 7.15d) ve 1 gr PVA (Şekil 7.15e ve Şekil 7.15f) ilave edilerek püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş tozların SEM görüntüleri incelendiğinde, aynı yapıda olduğu gözükmemektedir.

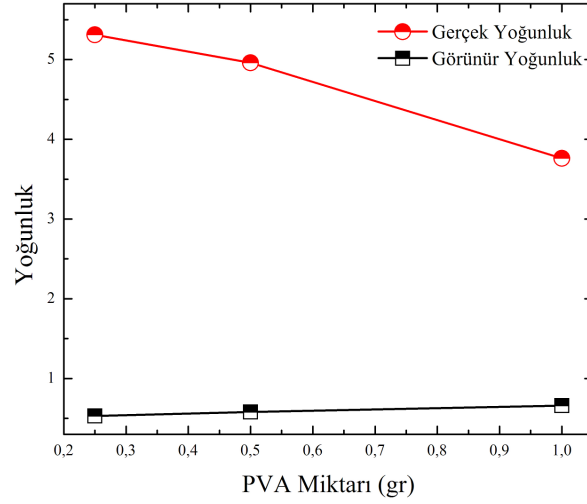


Şekil 7.15 : Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş ZnO-PVA tozların SEM görüntüleri; (a) ve (b) 15 ZnO-0.25PVA sırasıyla 2. ve 6. deney, (c) ve (d) 15ZnO-0.5PVA sırasıyla 2. ve 6. deney, (e) ve (f) 15ZnO-1PVA sırasıyla 2. ve 6. deney.

Çizelge 7.8’de hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozların görünür ve gerçek yoğunluk değerleri gösterilmiştir. Şekil 7.16’da bu kompozit tozların görünür ve gerçek yoğunluklarının karşılaştırma grafiği bulunmaktadır.

Çizelge 7.8 : ZnO-PVA kompozit tozların görünür ve gerçek yoğunluk değerleri.

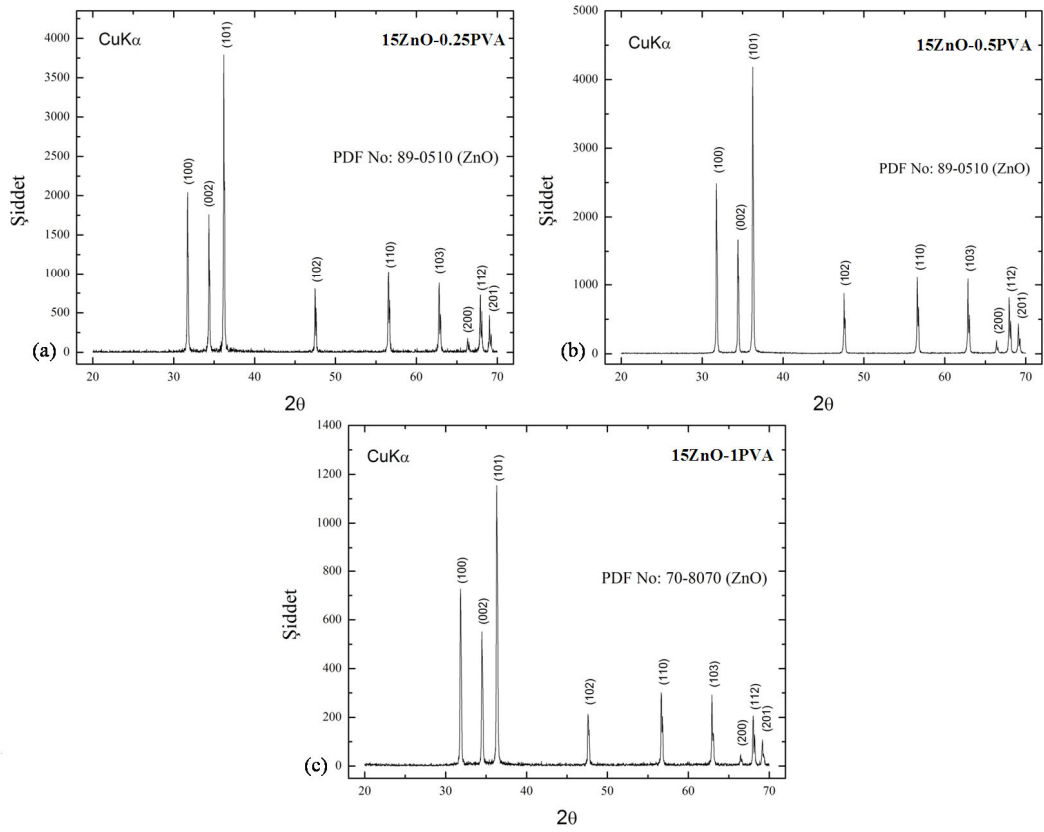
Numune	Görünür Yoğunluk (g/cm ³)	Gerçek Yoğunluk (g/cc)
15ZnO-0.25PVA	0.53 ±0,03	5.31
15ZnO-0.5PVA	0.58 ±0,03	4.96
15ZnO-1PVA	0.66 ± 0,05	3.76



Şekil 7.16 : ZnO-PVA kompozit tozların görünür ve gerçek yoğunluklarının karşılaştırma grafiği.

Hiçbir şekillendirme işlemi yapılmadan PVA ile oluşturdukları karışımların yoğunluk değerleri, görünür ve gerçek yoğunluk ölçümleri ile sağlanmıştır. PVA miktarı arttıkça görünür yoğunluk değerleri artarken, gerçek yoğunluk değerleri azalma eğilimi göstermektedir.

PVA ilavesi yapılmış toz karışımlardaki toz parçacıklarının birbirleri üzerinde kayışı daha kolay olduğundan taneciklerin birbirleri arasındaki boşlukları doldurması daha kolay olmuştur. Böylece PVA ilavesi yapılmamış tozun görünür yoğunluğu PVA takviyesi yapılmış olan karışımlara göre daha düşük değere sahip olmuştur.

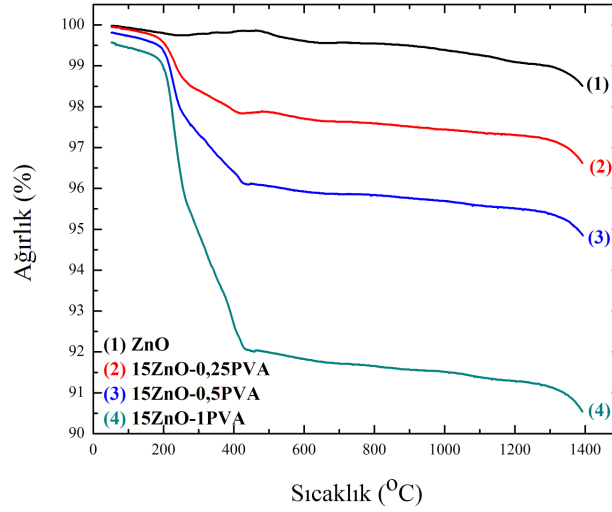


Şekil 7.17 : Farklı oranlarda PVA ilave ederek püskürtmeli kurutma yöntemi ile hazırlanmış tozların XRD diyagramları, (a) 15ZnO-0.25PVA, (b) 15ZnO-0.5PVA, (c) 15ZnO-1PVA.

0.25 gr PVA, 0.5 gr PVA ve 1 gr PVA ilaveli tozların XRD diyagramları Şekil 7.17’de verilmiştir. Farklı miktarlarda PVA ilave edilerek püskürtmeli kurutma yöntemi uygulanmış ZnO-PVA kompozit tozların faz analizi sonuçlarına göre, tüm PVA miktarları için kompozit tozların hiçbirinde yeni faz oluşumuna rastlanmamıştır. PVA katkısız ZnO tozunun ve farklı miktarlarda PVA ilavesi ile hazırlanmış olan ZnO-PVA kompozit tozlarının ağırlık kaybını belirlemek amacıyla DTA-TG ölçümleri yapılmıştır. Şekil 7.18’de ZnO tozunun ve farklı miktarlarda PVA ilavesi ile hazırlanmış olan ZnO-PVA kompozit tozlarının % ağırlıklarının gösteren eğriler verilmiştir. Buna göre hesaplanan % ağırlık kayıpları Çizelge 7.9’da verilmiştir.

Çizelge 7.9 : ZnO tozunun ve ZnO-PVA kompozit tozlarının % ağırlık kaybı.

Numune	Ağırlık Kaybı (%)
ZnO	1.47
15ZnO-0.25 PVA	3.52
15ZnO-0.5PVA	4.96
15ZnO-1PVA	9.03

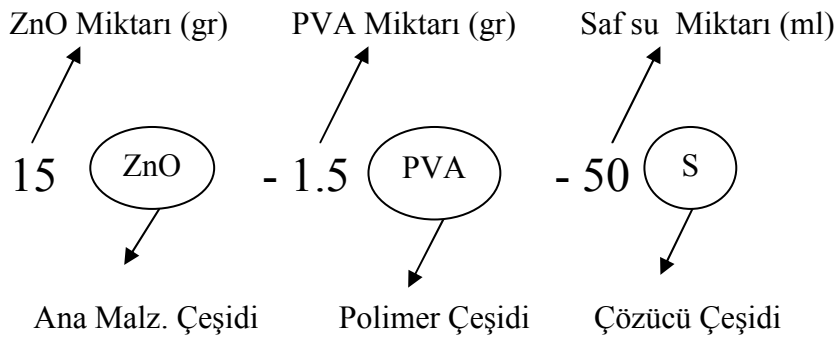


Şekil 7.18 : Farklı miktarlarda PVA katkılarına sahip tozların TG eğrileri.

Çizelge 7.9 incelendiğinde, PVA miktarının artması ile % ağırlık kaybı artmaktadır. Bunun nedeni, PVA'nın ayrışması ve kimyasal suyun atılmasıdır.

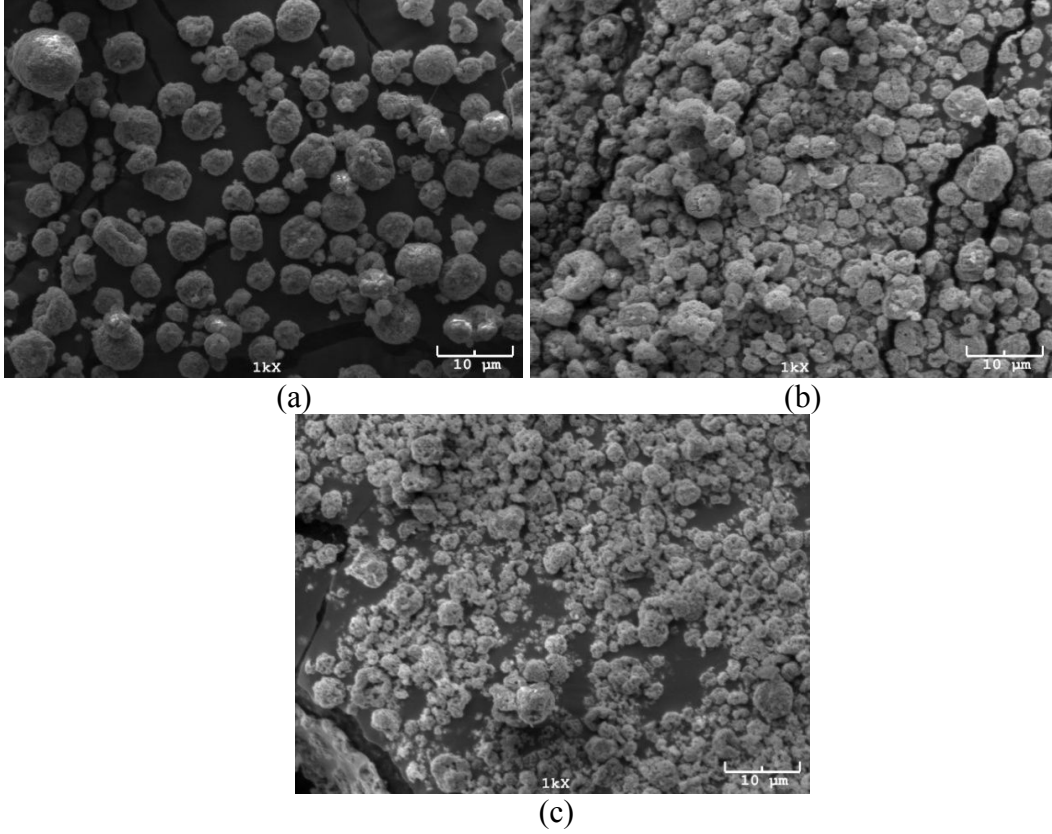
7.1.2 Çözücü miktarının etkisi

15 gr ZnO ve 1.5 gr PVA tozlarına farklı miktarlarda saf su (50 ml, 100 ml ve 250) ilave edilerek püskürtmeli kurutucudan geçirilmiştir. Çalışma sırasında kullanılan kompozisyonlar için numunelere birer kod verilmiş ve Şekil 7.19'da gösterilmiştir. 15 gr ZnO tozu için 15ZnO, 1.5 gr PVA tozu için 1.5PVA, 50 ml saf su için 50S, 100 ml saf su için 100S ve 250 ml saf su için 250S olarak kodlanmıştır.



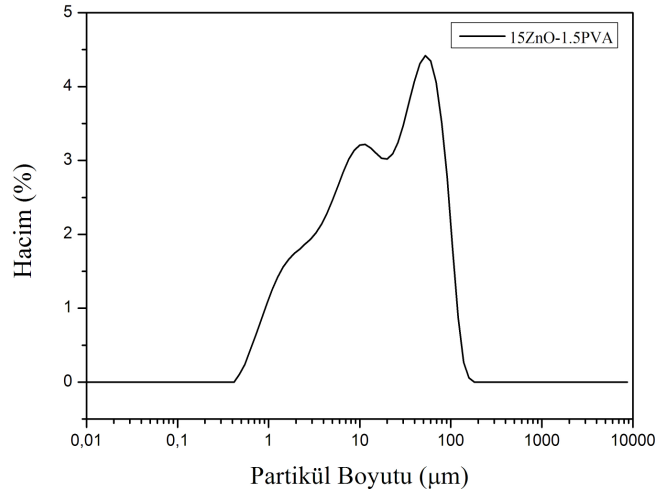
Şekil 7.19 : Farklı miktarlarda saf su ilave edilerek oluşturulan tozların kodlanması.

Çözücü miktarının; kompozit tozların şekli ve verimi üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır (METOD-II). Farklı miktarlarda saf su ile hazırlanmış ZnO-PVA kompozit tozların SEM görüntüleri Şekil 7.20’de verilmiştir. 50 ml saf su ilavesi ile hazırlanan ZnO-PVA kompozit toz numunesinde (Şekil 7.20a), tozların düzgün ve küresel yapıya sahip olduğu görülmektedir. Fakat 100 ml ve 250 ml saf su ilaveli ZnO-PVA kompozit tozların (Şekil 7.20b ve 7.20c) küresel yapısının bozulduğu görülmektedir.



Şekil 7.20 : PVA katkılı ZnO tozlarının SEM görüntüleri; (a) 15 ZnO-1.5 PVA-50S, (b) 15 ZnO-1.5 PVA-100S, (c) 15 ZnO-1.5 PVA-250S.

Farklı miktarlarda saf su ile hazırlanmış ZnO-PVA kompozit tozların partikül boyut dağılımı grafiği Şekil 7.21’de verilmiştir. Partikül boyut dağılımı sonuçlarına göre; bu kompozit tozunun partikül boyutu $17.51 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. ZnO-PVA kompozit tozunun görünür yoğunluğu 0.43 g/cm^3 olarak ölçülmüştür.

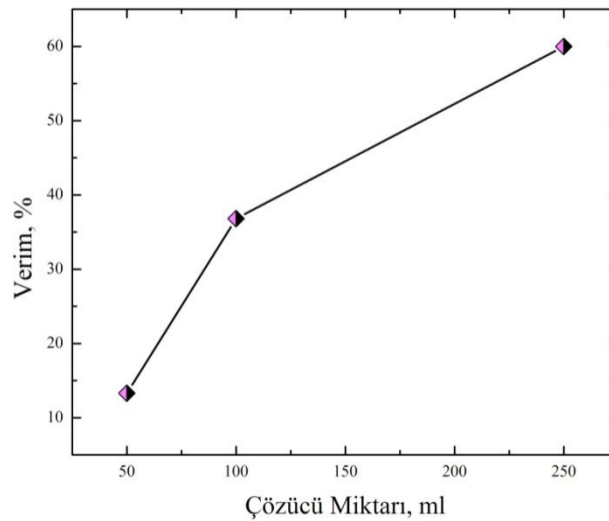


Şekil 7.21 : 15 gr ZnO ve 1.5 gr PVA ile hazırlanmış kompozit tozların partikül boyut dağılımı.

Farklı miktarlarda saf su ile hazırlanan ve püskürtmeli kurutucudan geçirilen ZnO-PVA kompozit tozların verimleri hesaplanmıştır. Hesaplanan verim sonuçları Çizelge 7.10’da verilmiştir. Bu sonuçlara göre, saf su miktarının artması ile verimin arttığı tespit edilmiştir. Şekil 7.22’de farklı miktarlarda saf su ile hazırlanan kompozit tozların verim grafiği gösterilmiştir.

Çizelge 7.10 : Farklı miktarlarda saf su ile hazırlanan kompozit tozların % verim sonuçları.

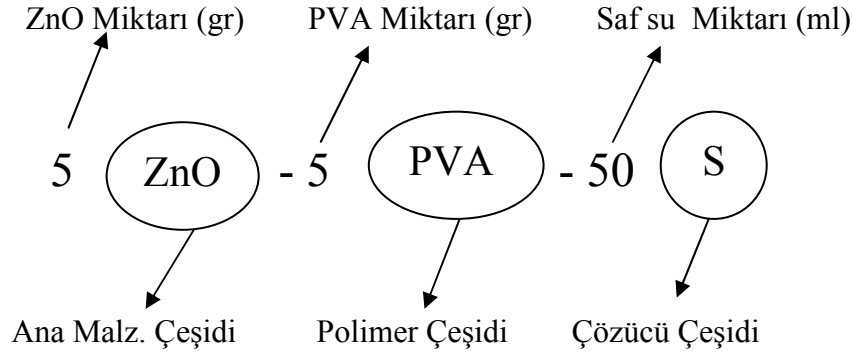
Tozun Cinsi	Verim (%)
15ZnO-1.5PVA-50S	13.3
15ZnO-1.5PVA-100S	36.8
15ZnO-1.5PVA-250S	59.97



Şekil 7.22 : Farklı miktarlarda saf su ile hazırlanan kompozit tozların verim grafiği.

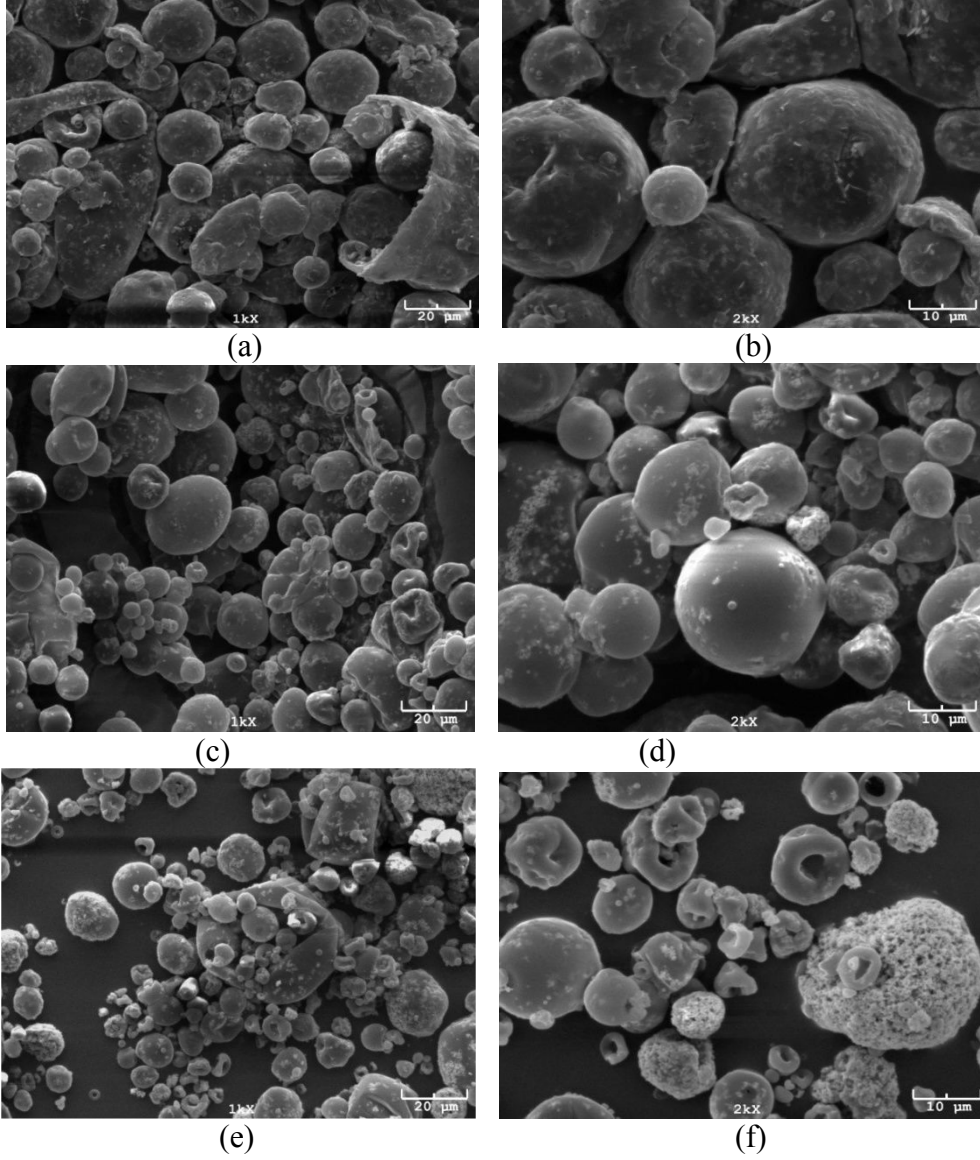
7.1.3 1/1 oranında hazırlanan karışımda çözücü miktarının etkisi

5 gr ZnO ve 5 gr PVA tozlarına farklı miktarlarda saf su (50 ml, 100 ml ve 250 ml) ilave edilerek püskürtmeli kurutucudan geçirilmiştir. Çalışma sırasında kullanılan kompozisyonlar için numunelere birer kod verilmiş ve Şekil 7.23’de gösterilmiştir. 5 gr ZnO tozu için 5ZnO, 5 gr PVA tozu için 5PVA, 50 ml saf su için 50S, 100 ml saf su için 100S ve 250 ml saf su için 250S olarak kodlanmıştır.



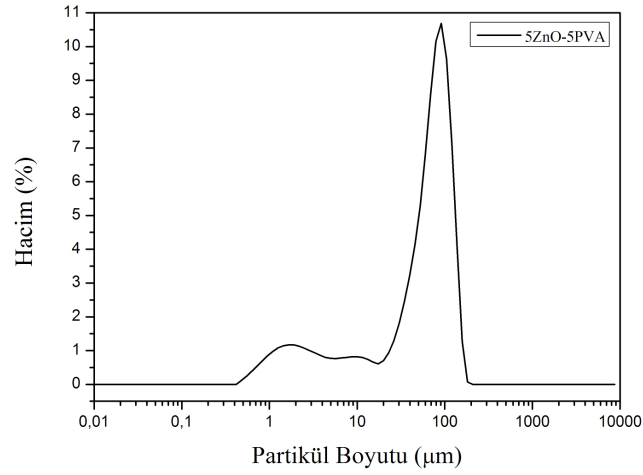
Şekil 7.23 : Farklı miktarlarda saf su ilave edilerek oluşturulan tozların kodlanması.

1/1 oranında hazırlanan karışıma ilave edilen maksimum PVA ve çözücü miktarının; mikroyapıya etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir (METOD-III). Farklı miktarlarda saf su ve maksimum PVA ile hazırlanmış ZnO-PVA kompozit tozların SEM görüntüleri Şekil 7.24’de gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde; tozların küresel yapıya sahip olduğu fakat ZnO ve PVA tozlarının homojen dağılmadığı görülmektedir. PVA oranı artırıldığında, ZnO partikülleri PVA partikülleri ile bağlanıp homojen dağılımlı granüllerin oluşması yerine daha çok PVA granülleri elde edilmektedir. ZnO-PVA kompozit tozlara ilave edilen PVA granüllerin akışkanlık davranışını ve presleme davranışını olumlu yönde etkilemektedir. Bunun yanında fazla PVA ilave edilmesi durumunda segregasyon oluşmaya başlamıştır.



Şekil 7.24 : Farklı miktarlarda saf su ve maksimum PVA ile hazırlanmış ZnO-PVA kompozit tozların SEM görüntüleri; (a) ve (b) 5ZnO-5PVA -50S, (c) ve (d) 5ZnO-5PVA-100S, (e) ve (f) 5ZnO-5PVA-250S.

Farklı miktarlarda saf su ve maksimum PVA ile hazırlanmış ZnO-PVA kompozit tozların partikül boyut dağılımı grafiği Şekil 7.25’de verilmiştir. Partikül boyut dağılımı sonuçlarına göre; bu kompozit tozunun partikül boyutu $71.16 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. ZnO-PVA kompozit tozunun görünür yoğunluğu 0.70 g/cm^3 olarak ölçülmüştür.

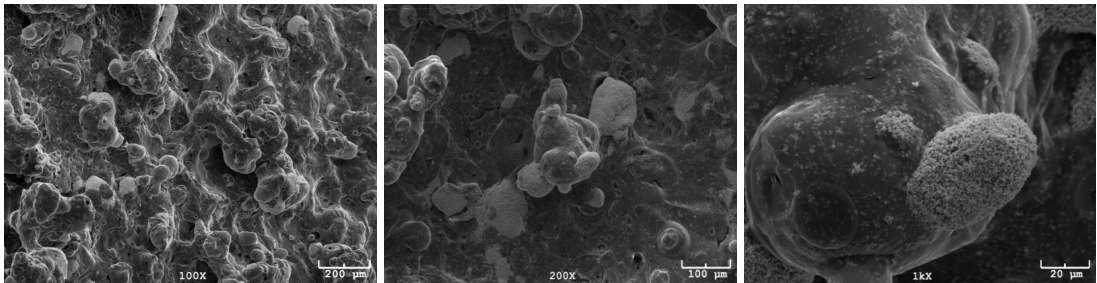


Şekil 7.25 : 1/1 oranında ZnO/PVA ile hazırlanmış kompozit tozların partikül boyut dağılımı.

Püskürtülmüş ZnO-PVA kompozit tozları, püskürtmeli kurutucudan toplanırken kurutma odasında bir polimer kompozit malzemesinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu polimer kompozit malzemesi Şekil 7.26’da ve SEM görüntüleri Şekil 7.27’de gösterilmiştir. Polimer kompozit malzemesinin SEM görüntüleri incelendiğinde, tozların homojen dağılmadığı görülmüştür.



Şekil 7.26 : Polimer kompozit malzemesi.

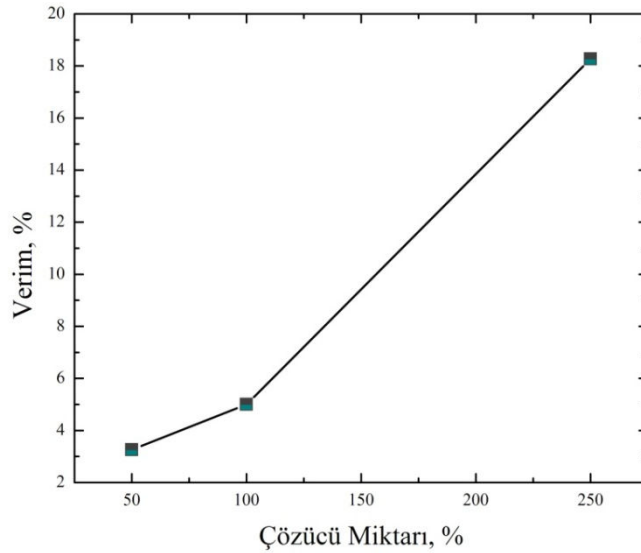


Şekil 7.27 : Polimer kompozit malzemesinin SEM görüntüleri.

Farklı miktarlarda saf su ve maksimum PVA ile püskürtülerek hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozların verimleri hesaplanmıştır. Hesaplanan verim sonuçları Çizelge 7.11’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, saf su miktarının artması ile verimin arttığı fakat PVA oranının fazla olması nedeniyle bir önceki yöntem (METOD-II) göre daha düşük değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir. Şekil 7.28’de farklı miktarlarda saf su ve maksimum PVA ile hazırlanan kompozit tozların verim grafiği gösterilmiştir.

Çizelge 7.11 : Farklı oranlarda saf su ve maksimum PVA ile hazırlanan kompozit tozların % verim sonuçları.

Numune	Verim (%)
5 ZnO-5PVA-50S	3.26
5 ZnO-5PVA-100S	5.00
5ZnO-5PVA-250S	18.27

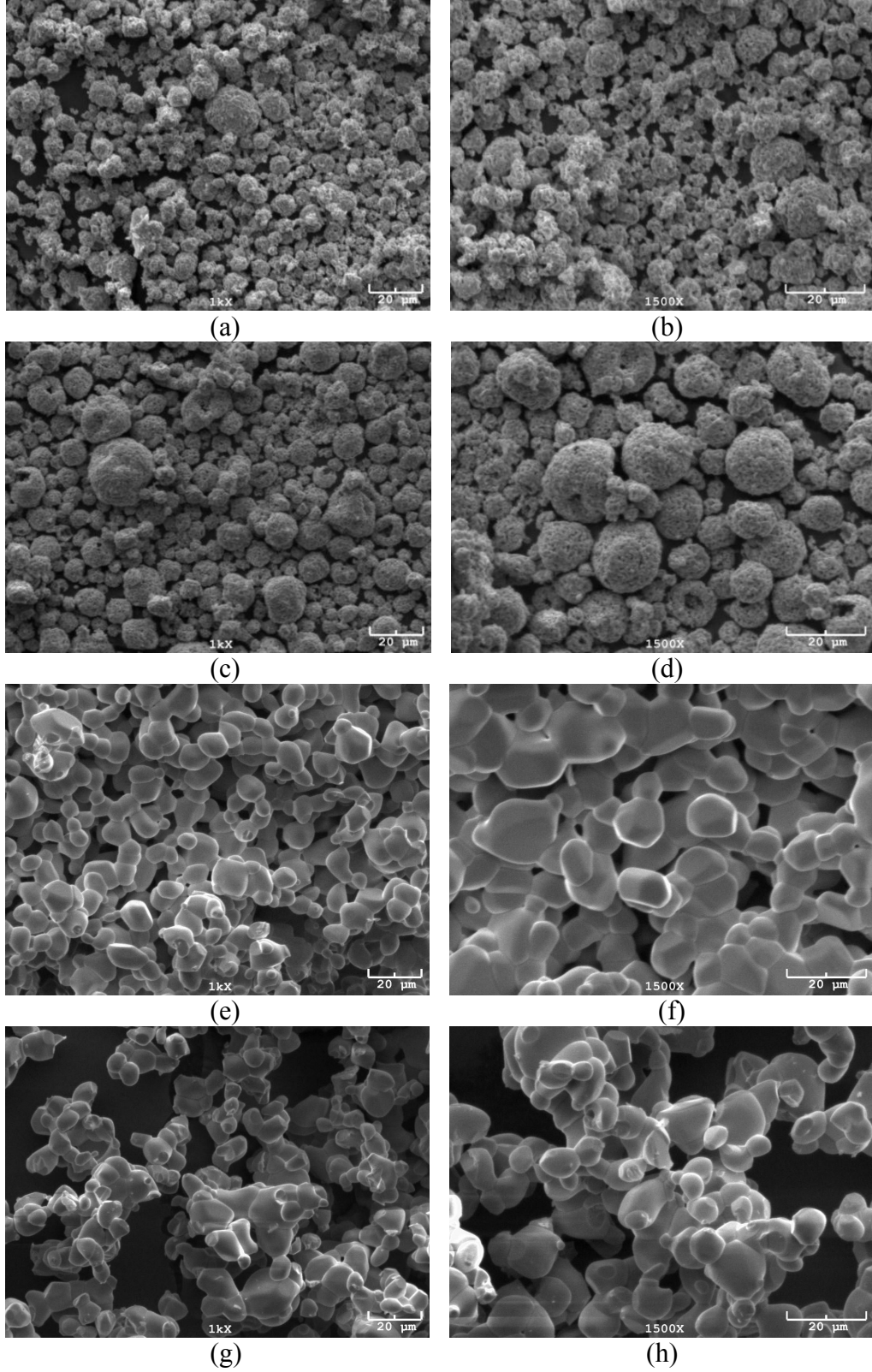


Şekil 7.28 : Farklı miktarlarda saf su ile hazırlanan kompozit tozların % verim grafiği.

7.2 Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

İkinci aşamada, artan PVA miktarının ZnO-PVA toz karışımının yüksek sıcaklık davranışı üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. İlk olarak, sinterleme öncesinde 600 °C sıcaklıkta hiçbir şekillendirme işlemi yapılmayan 0.25 gr PVA katkılı ZnO ve 1 gr PVA katkılı ZnO kompozit tozların bağlayıcısı (PVA) uçurulmuş, sonrasında 950 °C ve 1400 °C’de sinterlenmiştir. Sinterlenmiş tozların SEM görüntüleri Şekil 7.29’da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, 950

$^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlemenin gerçekleşmediği görülmektedir. Buna göre; sinterleme sıcaklığının 1400°C olmasına karar verilmiştir.

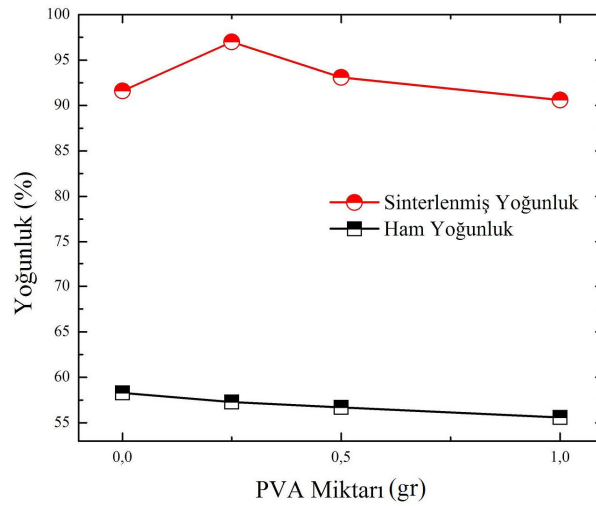


Şekil 7.29: Farklı miktarlarda PVA katkılı ZnO-PVA kompozit tozlarının sinterleme sonrası SEM görüntüleri; (a) ve (b) 950°C 'de 15ZnO-0.25PVA, (c) ve (d) 950°C 'de 15ZnO-1PVA, (e) ve (f) 1400°C 'de 15ZnO-0.25PVA, (g) ve (h) 1400°C 'de 15ZnO-1PVA.

PVA katkısız, 0.25 gr PVA, 0.5 gr PVA ve 1 gr PVA ilave edilerek püskürtmeli kurutma tekniği ile hazırlanmış tozlar 100MPa, 200MPa ve 300MPa basınç altında preslenmiş, 600 °C sıcaklıkta PVA'sı uçurulmuş ve 1400°C'de sinterlenmiştir. 100MPa için Çizelge 7.12'de, 200MPa için Çizelge 7.13'de, 300MPa için Çizelge 7.14'de artan PVA miktarının ham ve sinterlenmiş yoğunluk değerleri üzerine etkileri verilmiştir. PVA miktarı arttırıldıkça, toz partiküllerinin boyutunda azalma, yüzey alanlarında artma meydana geldiğinden ham yoğunluk değerleri, PVA artışı ile azalmaktadır. Sinterleme sonrası 100 MPa, 200 MPa ve 300 MPa için hesaplanan yoğunluk değerleri incelendiğinde, farklı miktarlarda PVA için değerler, bu numunelerde üst düzeyde yoğunlaşmaya ulaşıldığını göstermektedir. 100 MPa için Şekil 7.30'da, 200 MPa için Şekil 7.31'de ve 300 MPa için ise Şekil 7.32'de PVA miktarının, ham ve sinterlenmiş yoğunluk değerleri üzerine etkileri gösterilmektedir.

Çizelge 7.12 : 100 MPa için, PVA miktarı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri.

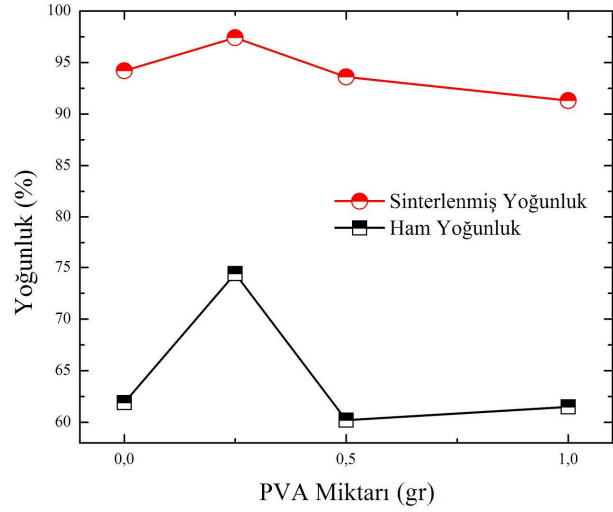
Numune	% Ham Yoğunluk	% Sinterlenmiş Yoğunluk
ZnO	58.3	91.6
15ZnO- 0.25PVA	57.3	97
15ZnO-0.5PVA	56.7	93.1
15ZnO-1PVA	55.6	90.6



Şekil 7.30 : 100 MPa için, PVA miktarının ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk üzerine etkileri.

Çizelge 7.13 : 200 MPa için, PVA miktarı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri.

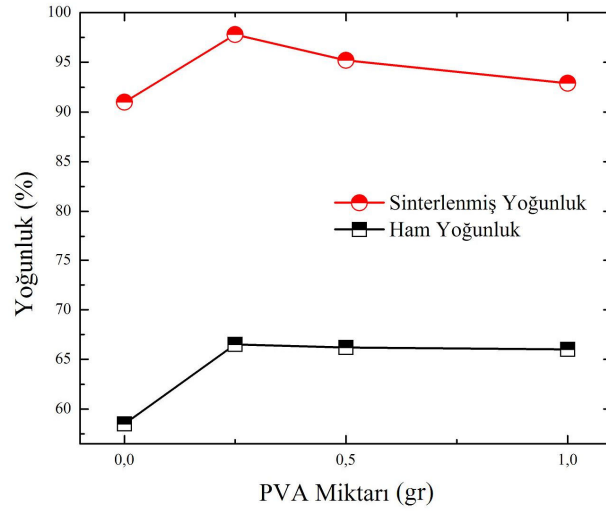
Numune	% Ham Yoğunluk	% Sinterlenmiş Yoğunluk
ZnO	61.9	94.2
15ZnO-0.25PVA	74.4	97.4
15ZnO-0.5PVA	60.2	93.6
15ZnO-1PVA	61.5	91.3



Şekil 7.31 : 200 MPa için, PVA miktarının ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk üzerine etkileri.

Çizelge 7.14 : 300 MPa için, PVA miktarı ile ham ve sinterlenmiş yoğunluk değişimleri.

Numune	% Ham Yoğunluk	% Sinterlenmiş Yoğunluk
ZnO	58.5	91
15ZnO-0.25PVA	66.5	97.8
15ZnO-0.5PVA	66.2	95.2
15ZnO-1PVA	66	92.9



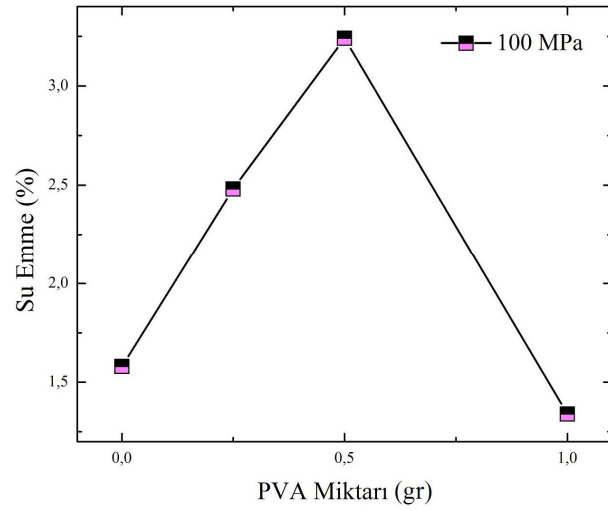
Şekil 7.32 : 300 MPa için, PVA miktarının ham yoğunluk ve sinterlenmiş yoğunluk üzerine etkileri.

Su emme değerleri

Farklı basınç altında preslenmiş ve sinterlenmiş numunelerin suda kaynatma metodu ile dört saat süresince kaynatılmış olup 24 saat suda bekletilmeleri sonucu ölçümleri yapılmıştır. 100MPa için Çizelge 7.15’de, 200MPa için Çizelge 7.16’da, 300MPa için Çizelge 7.17’de artan PVA miktarının su emme değerleri üzerine etkileri verilmiştir. 100 MPa için Şekil 7.33’de, 200 MPa için Şekil 7.34’de ve 300 MPa için ise Şekil 7.35’de PVA miktarının, su emme değerleri üzerine etkileri gösterilmektedir.

Çizelge 7.15 : 100 MPa için, PVA miktarı ile su emme değişimleri.

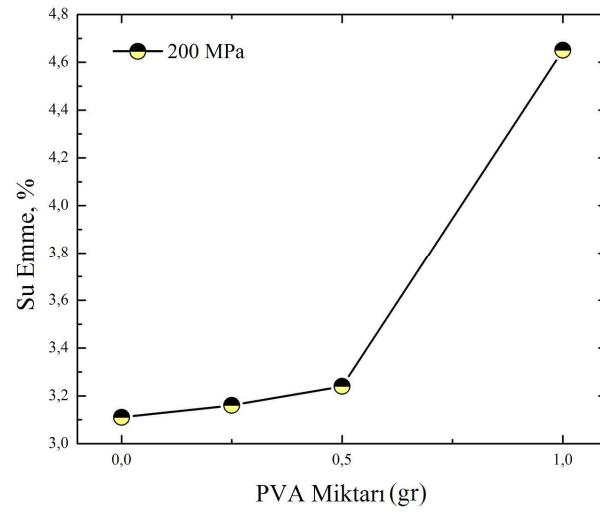
Numune	100 MPa
ZnO	1.81
15ZnO-0.25PVA	1.47
15ZnO-0.5PVA	3.21
15ZnO-1PVA	2.88



Şekil 7.33 : 100 MPa için, PVA miktarının su emme üzerine etkileri.

Çizelge 7.16 : 200 MPa için, PVA miktarı ile su emme değişimleri.

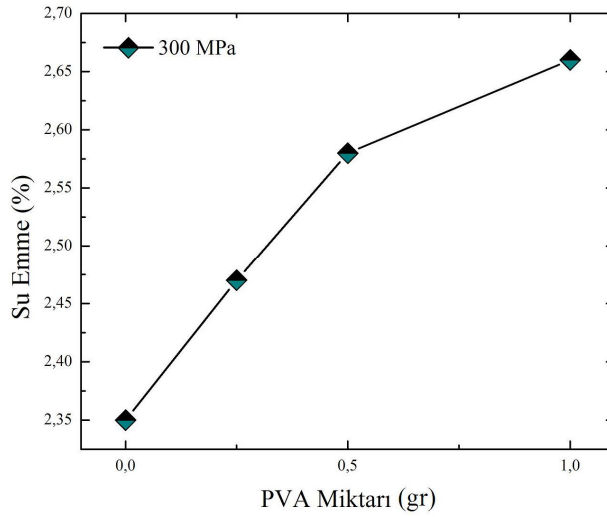
Numune	200 MPa
ZnO	1.19
15ZnO-0.25PVA	1.14
15ZnO-0.5PVA	3.08
15ZnO-1PVA	2.85



Şekil 7.34 : 200 MPa için, PVA miktarının su emme üzerine etkileri.

Çizelge 7.17 : 300 MPa için, PVA miktarı ile su emme değişimleri.

Numune	300 MPa
ZnO	1.58
15ZnO-0.25PVA	1.40
15ZnO-0.5PVA	2.56
15ZnO-1PVA	2.69

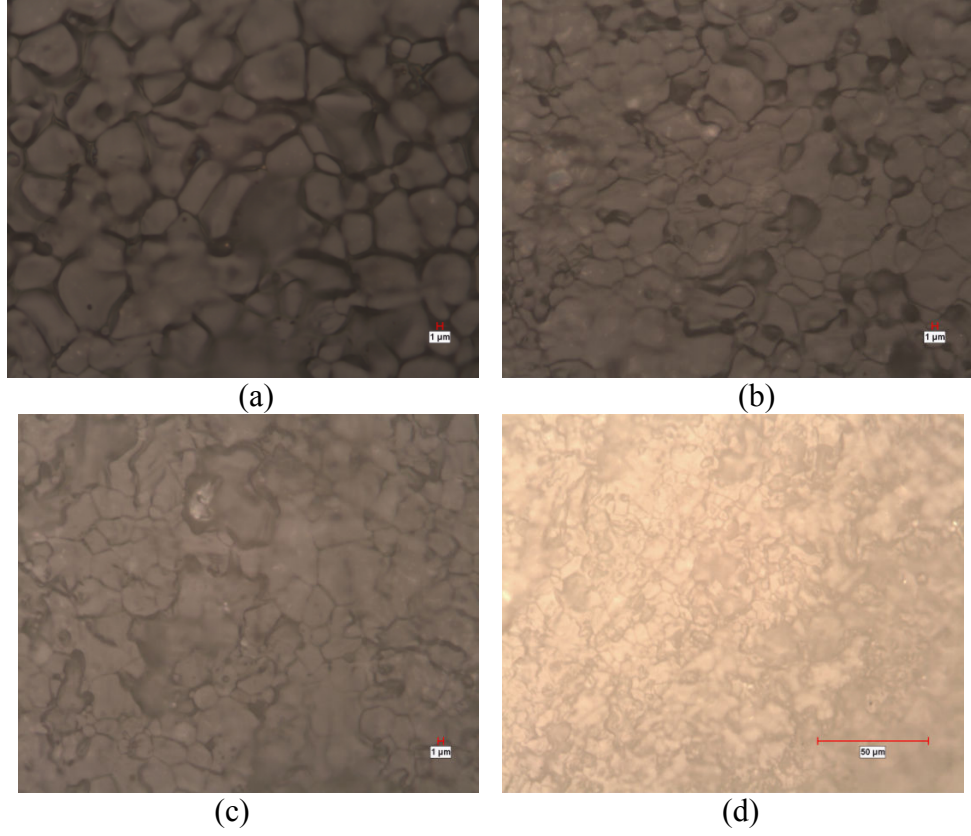


Şekil 7.35 : 300 MPa için, PVA miktarının su emme üzerine etkileri.

Su emme değerlerinden yola çıkılarak gözenek ile ilgili çıkarım yapmak mümkündür. Su emme miktarı bünye içerisindeki gözenek miktarı ile doğru orantılıdır. Bu nedenle su emme miktarı arttıkça gözenekler artma eğilimi göstermektedir. Her bir grafik ayrı ayrı incelendiğinde, PVA miktarının artması ile su emme miktarı artma eğilimi göstermektedir. Su emme miktarının, gözenek miktarı ile doğru orantılı olduğu düşünüldüğünde, su emme miktarları artan PVA katkılı bünyeler için gözenek sayılarının da artma eğilimi gösterdiği söylenebilir. Bu yorumu kesinleştirmek için taramalı elektron mikroskobu yardımıyla çekilen mikrograflar sayesinde bünyenin genel yapısına, gözenek miktarına ait yorum yapabilmek mümkün olacaktır.

Optik mikroskop

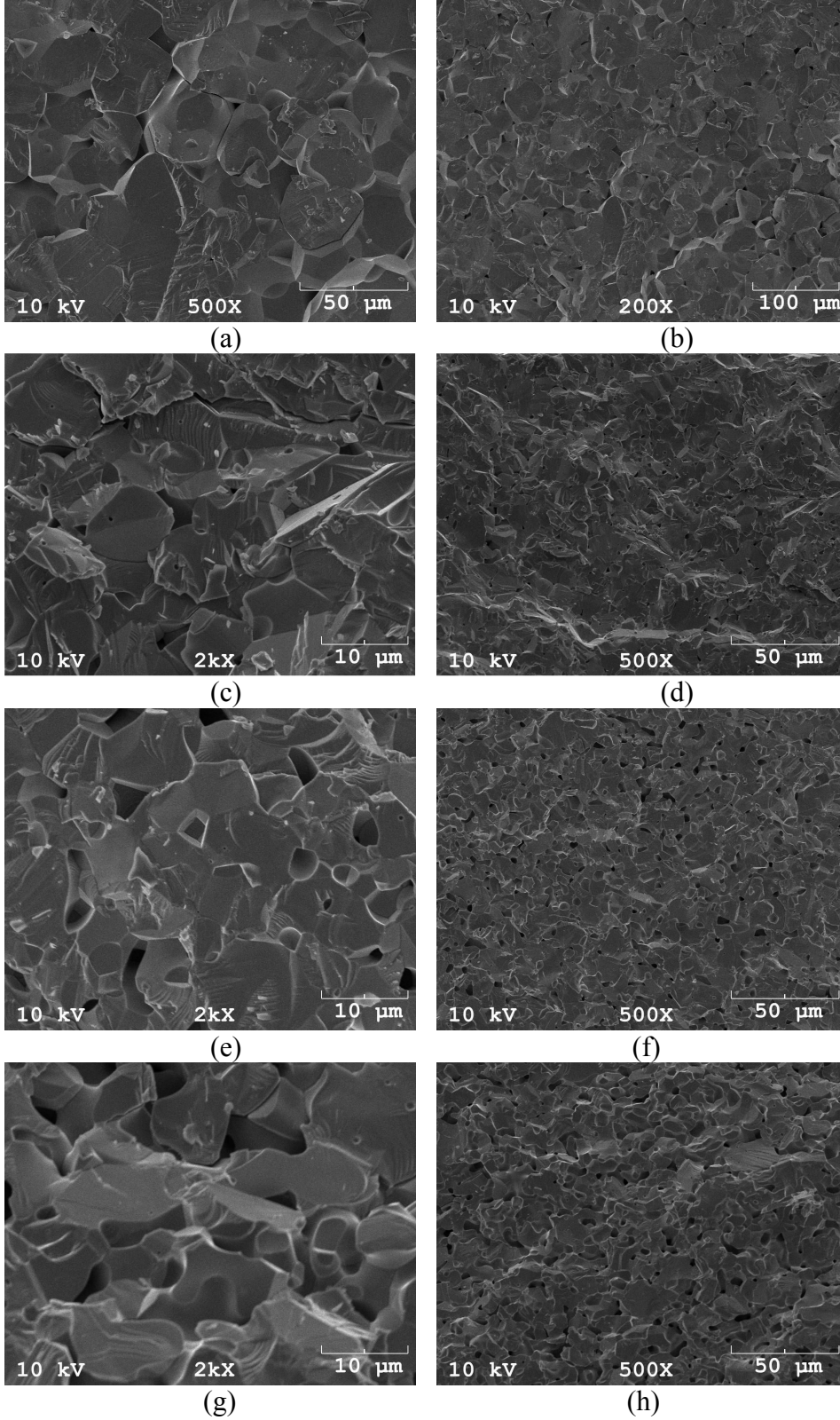
Sinterlenmiş ve parlatılmış numuneler 1250 °C’de 30 dk tekrar sinterlenerek ısıtılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, sinterlenmiş numunelerin tane sınırlarını ortaya çıkarmak için uygulanmıştır. Şekil 7.36’da farklı oranlarda PVA ilave edilerek püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş ZnO-PVA içeriğindeki sinterlenmiş numunelerin optik mikroskop görüntüleri verilmektedir. Isıl işlem sonrası optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde tane sınırları görülmektedir. Optik mikroskop görüntülerine göre, PVA miktarının artması ile gözenek miktarının arttığı söylenebilir.



Şekil 7.36 : 200 MPa’da farklı miktarlarda PVA katkılı ZnO-PVA kompozit tozlarının sinterleme sonrası optik mikroskop görüntüleri; (a) ZnO, (b) 15ZnO-0.25PVA, (c) 15ZnO-0.5PVA, (d) 15ZnO-1PVA.

Sinterlenen numunelerin mikroyapısal görüntüleri

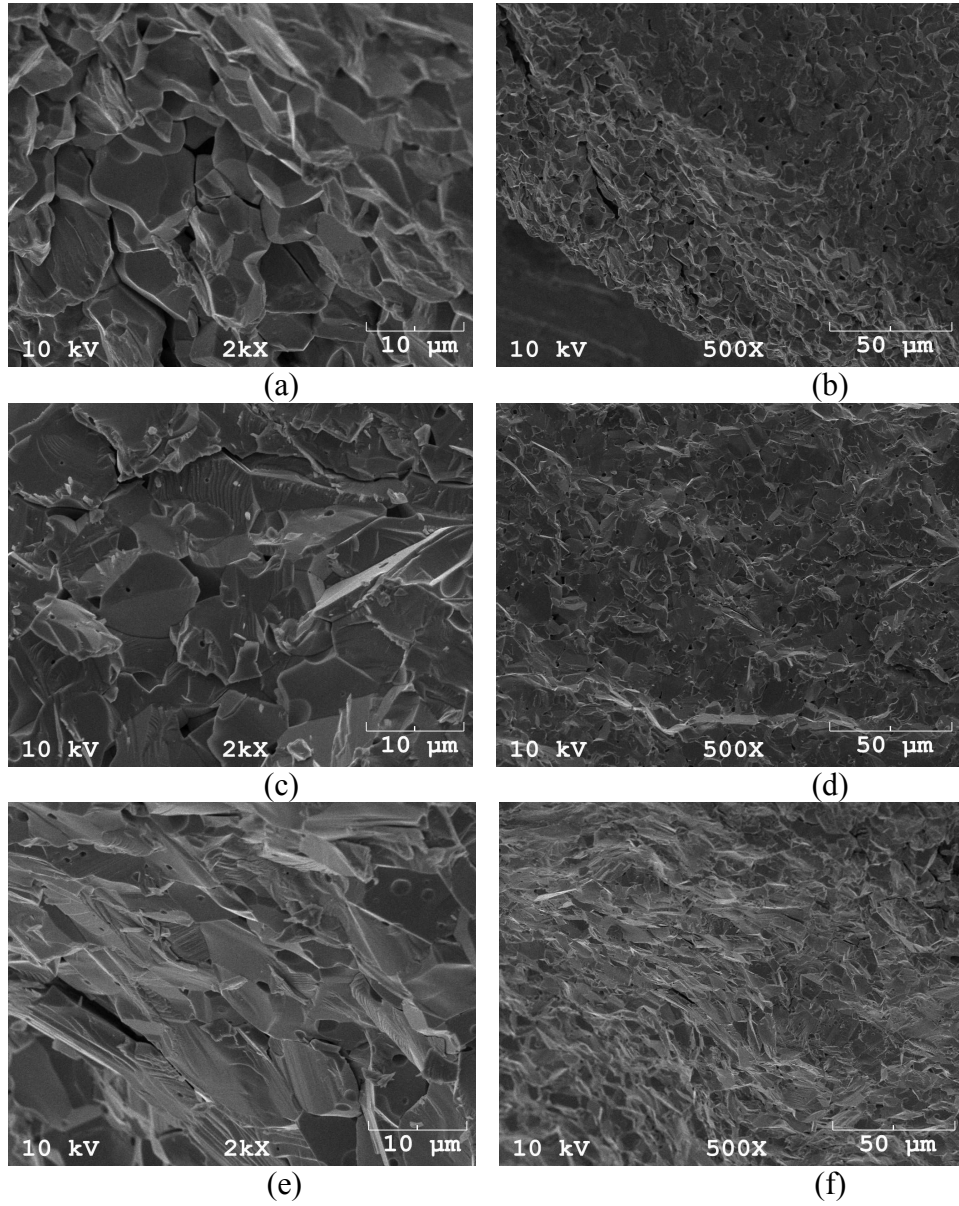
Şekil 7.37’de farklı miktarlarda PVA ilave edilerek püskürtmeli kurutucudan geçirilmiş ZnO-PVA içeriğindeki sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, PVA artışı ile yapıdaki gözenek miktarı artarak tanecikler arası boşlukların arttığı gözlemlenmektedir. Bu sonuç da su emme ve yoğunluk değerlerinin artma eğilimi göstermesini açıklamaktadır.



Şekil 7.37 : 200 MPa’da farklı miktarlarda PVA katkılı ZnO-PVA kompozit tozlarının sinterleme sonrası SEM görüntüleri; (a) ve (b) ZnO, (c) ve (d) 15ZnO-0.25PVA, (e) ve (f) 15ZnO-0.5PVA, (g) ve (h) 15ZnO-1PVA.

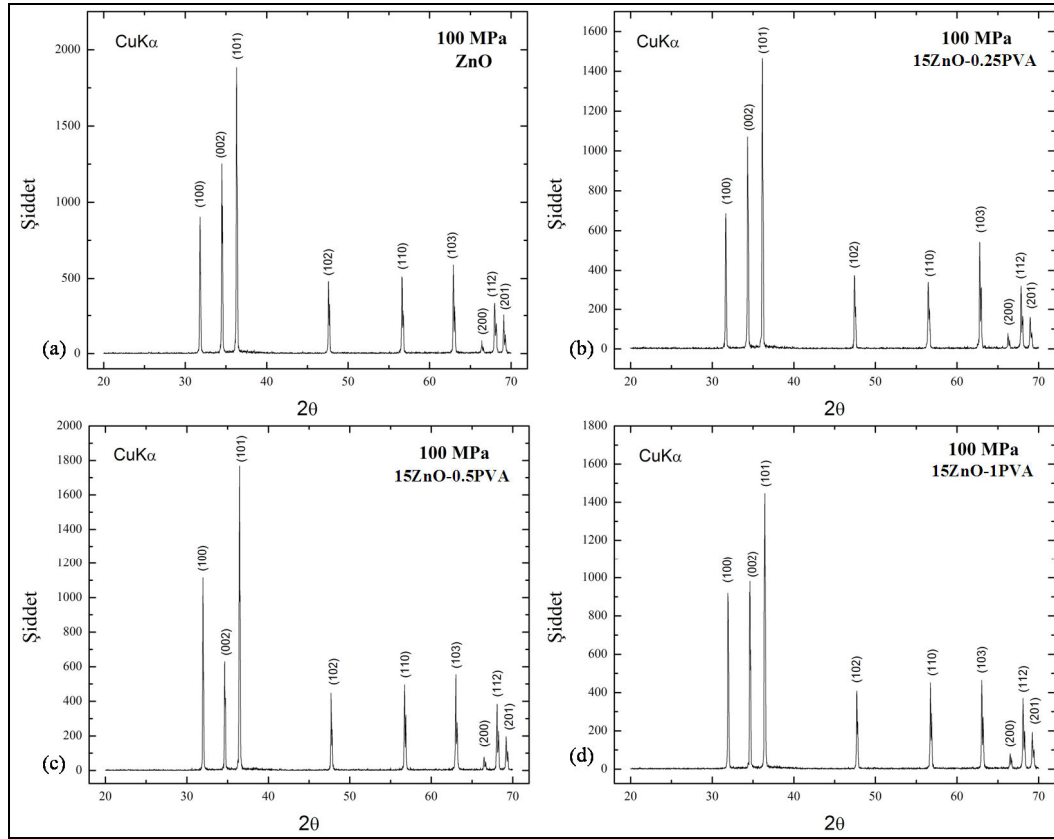
Şekil 7.38’de 0.25 gr PVA katkısı yapılmış, farklı presleme basınçlarında preslenerek şekillendirilmiş ve 1400°C’de sinterlenmiş numunelerin mikroyapılarını

göstermektedir. Sıcaklık artışı ile yapıdaki gözenek miktarı azalarak tanecikler arası gözeneklerin azaldığı gözlemlenmektedir. Bu sonuç da tartışılan su emme ve sinterlenmiş yoğunluk değerlerinin artışının kanıtıdır.



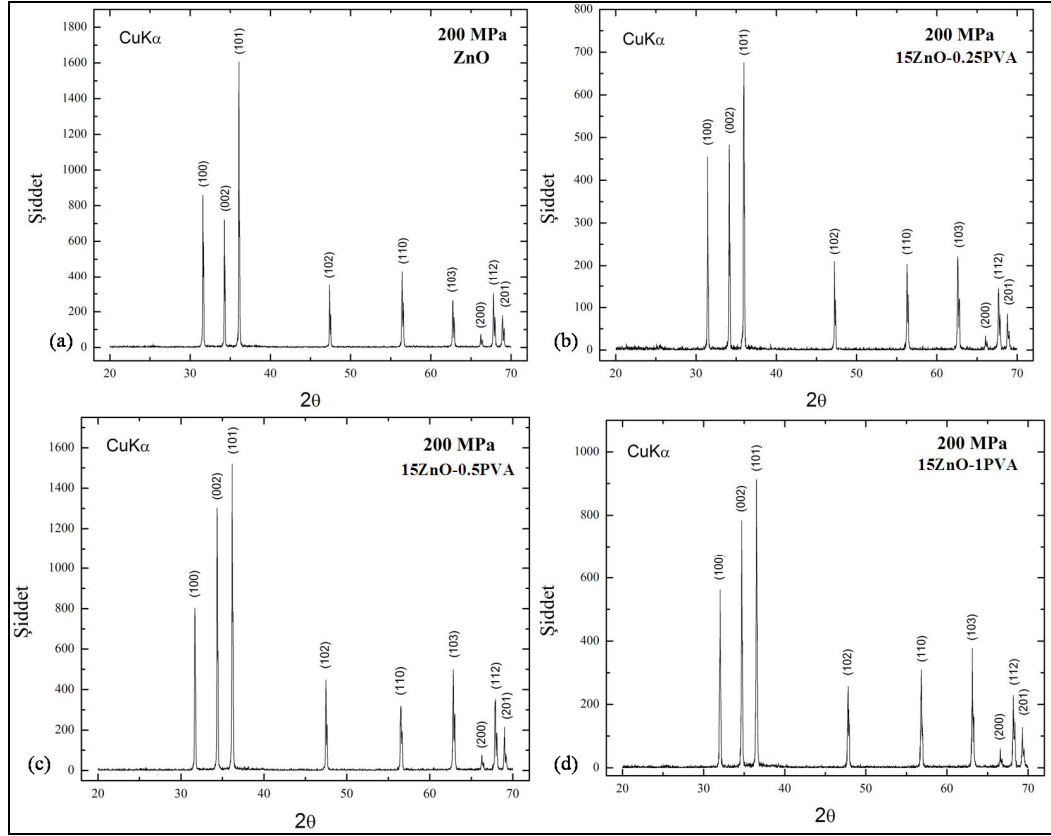
Şekil 7.38 : 0.25 gr PVA katkılı ZnO-PVA kompozit tozunun farklı presleme basınç altında sinterleme sonrası SEM görüntüleri; (a) ve (b) 100 MPa, (c) ve (d) 200 MPa, (e) ve (f) 300 MPa.

Faz analizi sonuçları



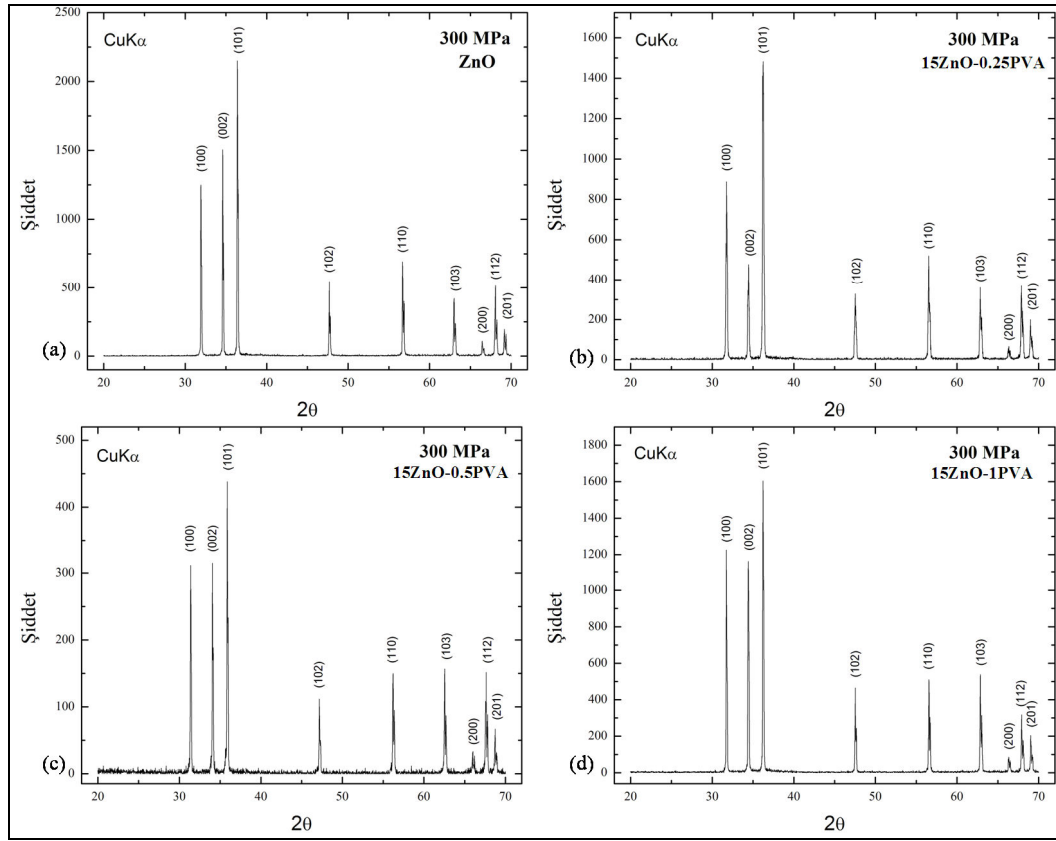
Şekil 7.39 : 100 MPa'a preslenip sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları; (a) ZnO, (b) 15ZnO-0.25PVA, (c) 15ZnO-0.5PVA ve (d) 15ZnO-1PVA.

PVA katkısız, 0.25 gr PVA, 0.5 gr PVA ve 1 gr PVA katkılı sinterlenmiş numunelerinin XRD diyagramları Şekil 7.39'da verilmiştir. 100 MPa basınç altında sinterlenen ve ısıl dağlama uygulanan numunelerin faz analizi sonuçlarına göre, ZnO numunesinin ve tüm PVA miktarları için kompozit numunelerinin hiçbirinde yeni faz oluşumuna rastlanmamıştır. Hegzagonal yapıya sahip ZnO'in difraksiyon pikleri bütün numunelerde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 7.40 : 200 MPa'a preslenip sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları;
(a) ZnO, (b) 15ZnO-0.25PVA, (c) 15ZnO-0.5PVA ve (d) 15ZnO-1PVA.

ZnO numunesinin ve 0.25 gr PVA, 0.5 gr PVA ve 1 gr PVA katkılı ZnO-PVA kompozit numunelerinin XRD diyagramları Şekil 7.40'da verilmiştir. 200 MPa basınç altında sinterlenen ve ısıl dağlama uygulanan numunelerin faz analizi sonuçlarına göre, ZnO numunesinin ve tüm PVA miktarları için kompozit numunelerinin hiçbirinde yeni faz oluşumuna rastlanmamıştır. Hegzagonal yapıya sahip ZnO'nin difraksiyon pikleri bütün numunelerde ortaya çıkmaktadır.

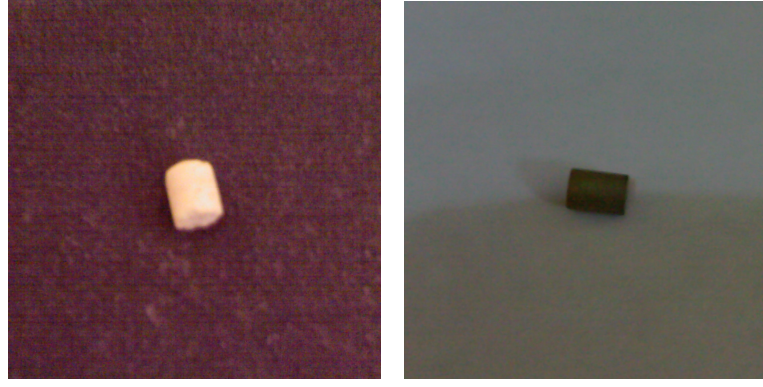


Şekil 7.41 : 300 MPa'a preslenip sinterlenmiş numunelerin XRD diyagramları;
(a) ZnO, (b) 15ZnO-0.25PVA, (c) 15ZnO-0.5PVA ve (d) 15ZnO-1PVA.

PVA katkısız, 0.25 gr PVA, 0.5 gr PVA ve 1 gr PVA katkılı numunelerin XRD diyagramları Şekil 7.41'de verilmiştir. 300 MPa basınç altında sinterlenen ve ısıtılma uygulanan numunelerin faz analizi sonuçlarına göre, ZnO numunesinin ve tüm PVA miktarları için kompozit numunelerinin hiçbirinde yeni faz oluşumuna rastlanmamıştır. Hegzagonal yapıya sahip ZnO'nin difraksiyon pikleri bütün numunelerde ortaya çıkmaktadır.

Pişme renginin incelenmesi

Gözle yapılan incelemeler neticesinde 1400 °C'ye sinterlenen numunelerde pişme renginde farklılıklar gözlenmiştir. Sinterleme sonrası rengin değişimine sinterleme sıcaklığının ve farklı PVA oranlarının neden olduğu görülmüştür. ZnO tozundan ve farklı PVA oranları ile hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozlarından preslenmiş numunelerin sinterleme öncesi rengi beyazdır. Sinterlendikten sonra PVA katkısız numune koyu yeşil rengini alırken PVA miktarının artması ile yeşil renginin giderek açıldığı gözlemlenmiştir. Şekil 7.42'de numunelerin sinterleme öncesi ve sonrasındaki görünüşleri verilmiştir.



Şekil 7.42 : Renk değişimleri; (a) Preslendikten sonraki görünüm, (b) Sinterlendikten sonraki görünüm.

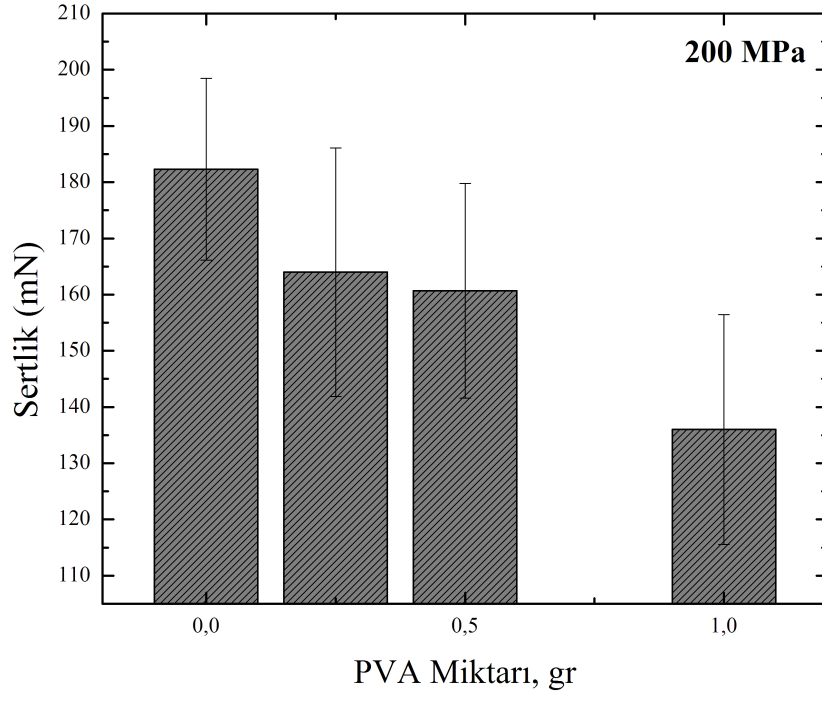
Sertlik deneyinin sonuçları

PVA katkısız ve farklı oranlarda PVA katkısı yapılarak hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozlar 200MPa’da preslenip ısıtılma işlemine tabi tutulan numunelerin mekaniksel özellikleri ile ilgili bilgi edinebilmek için Vickers sertlik standartlarına göre sertlik ölçümleri yapılmıştır. Çizelge 7.18 ve Şekil 7.43 sinterleme süreci sonrasındaki sertlik değerlerini göstermektedir. Bu sonuçlara göre, PVA miktarının artışı ile sertlik değerinin düştüğü görülmektedir.

Çizelge 7.18 : 200 MPa’da preslenip sinterlenen numunelere ait sertlik değerleri.

<i>Numune</i>	<i>ZnO</i>	<i>15ZnO-0.25PVA</i>	<i>15Z-0.5PVA</i>	<i>15Z-1PVA</i>
Sertlik, HV, (kg/mm ²)	182.3 (±16.16)	164 (±22.11)	160.7 (±19.09)	136 (±20.42)

Bu sonuçlara göre, PVA miktarı artışı ile numunelerin sertlik değerlerinin düştüğü görülmektedir. Sertlik çizilmeye karşı dirençtir fakat Vickers sertlik ölçümü sırasında indenterin battığı bölgedeki gözenek yoğunluğu, batma bölgesinin altında kalan gözenekler gibi faktörler bazı noktalarda daha fazla sertlik değerlerine ulaşılırken bazı noktalarda daha düşük sertlik değerlerine ulaşılmasına dolayısıyla standart sapma aralıklarının geniş bir aralığa yayılmasına neden olmuştur.



Şekil 7.43 : 200 MPa’da preslenip sinterlenmiş numunelerin sertlik ölçümleri.

SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmalar ile püskürtmeli kurutma tekniğinin optimum koşulları tespit edilmiş, istenilen ZnO-PVA kompozit tozları başarıyla ortaya koyulmuştur. Bu kapsamda elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

1. Püskürtmeli kurutma tekniği ile hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozları püskürtmeli kurutucunun siklon bölümünden toplanmıştır. Bu kompozit tozların artan PVA miktarlarıyla verimleri azalırken, buna mukabil artan çözücü miktarıyla artmaktadır. Artan PVA miktarı ile % verimin azalmasının nedeni, püskürtmeli kurutucunun siklon, kurutma odası ve filtre bölümüne yapışan tozların daha fazla olmasıdır. Aynı şartlar altında yapılan tekrarlama deneylerinde yaklaşık olarak benzer verimlere sahip olduğu görülmektedir.
2. Tozların partikül boyut dağılımları incelendiğinde, artan PVA miktarı ile büyük partiküllerin miktarının arttığı görülmüştür. Bu durum SEM görüntüleri ile desteklenmiştir. BET analizleri incelendiğinde ise, partikül boyutunun artması ile yüzey alanının azaldığı görülmüştür.
3. Tozların PVA miktarı arttıkça görünür yoğunluk değerleri artarken, gerçek yoğunluk değerleri azalma eğilimi göstermektedir. PVA ilavesi yapılmış toz karışımlardaki toz parçacıklarının birbirleri üzerinde kayışı daha kolay olduğundan toz parçacıklarının birbirleri arasındaki gözenekleri doldurması daha kolay olmasına bağlanmıştır.
4. Tozların DTA eğrileri incelendiğinde, PVA miktarının artması ile orantılı olarak sistemden ayrılmasından dolayı % ağırlık kaybı artmaktadır.
5. Farklı oranlarda PVA ilave edilerek püskürtmeli kurutma tekniği ile hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozların SEM görüntüleri incelendiğinde, artan PVA miktarı ile daha küresel ve homojen görünümlü yapıya sahip olduğu ve çözücü miktarının arttırılması ile küresel yapının bozulduğu görülmüştür. Farklı miktarlarda saf su ve maksimum PVA ile hazırlanmış

ZnO-PVA kompozit tozların SEM görüntüleri incelendiğinde ise, tozların küresel yapıya sahip olduğu fakat ZnO ve PVA tozlarının homojen dağılmadığı görülmektedir. PVA oranı arttırıldığında, ZnO partikülleri PVA partikülleri ile bağlanıp homojen dağılımlı granüllerin oluşması yerine daha çok PVA granülleri elde edilmektedir. ZnO-PVA kompozit tozlara ilave edilen PVA granüllerin akışkanlık davranışını ve presleme davranışını olumlu yönde etkilemektedir. Bunun yanında fazla PVA ilave edilmesi durumunda segregasyon oluşmaya başlamıştır.

6. 1/1 oranında püskürtmeli kurutucuda hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozların kurutma odasında camlara yapışan bir polimer kompozit malzemesi elde edilmiştir.
7. Hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozların presleme davranışları incelendiğinde, PVA miktarının artışı ile tozların ham yoğunluk değerlerinin düştüğü görülmüştür.
8. %0.5 PVA katkılı ZnO ve %2 PVA katkılı ZnO kompozit tozları şekil verilmeden 950 °C ve 1400 °C’de sinterlenmiş ve 950 °C’de sinterlemenin gerçekleşmediği görülmüştür. 1400 °C’de sinterlenen tüm numunelerde üst düzeyde yoğunlaşmaya ulaşılmıştır. PVA miktarının artması ile tozların sinterlemiş yoğunluk değerleri düşmektedir. Artan PVA miktarı ile partikül boyutu artan tozların yüzey alanlarının azalmasının, sinterleme sonucunda elde edilen yoğunluk değerleri üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir.
9. Farklı oranlarda PVA katkısı içeren ve farklı basınçlarda preslenen sinterlenmiş numunelerin su emme değerleri incelendiğinde, PVA miktarının artması ile su emme miktarı artmaktadır. Su emme değerlerinden yola çıkılarak gözenek ile ilgili çıkarım yapmak mümkündür. Su emme miktarının artması ile yapıdaki gözenek miktarının arttığı söylenebilir. Kırık yüzeylerin SEM görüntüleri incelendiğinde de, PVA miktarının artması ile gözenek miktarının arttığı desteklemiştir. 200 MPa’da farklı oranlarda PVA ilavesi içeren sinterlenmiş numunelerin sertlik deneyi sonuçlarına göre mikroyapısal gözlemler yapılmıştır. Buna göre, PVA miktarının artması ile sertlik değerlerini düştüğü görülmektedir.

10. Tane sınırlarının belirginleşmesi için farklı oranlarda PVA ilave edilerek sinterlenmiş numunelere ısıtılma uygulanmıştır. Isıtılma uygulanan numunelerin XRD diyagramları incelendiğinde, tane büyümesinin olmadığı görülmüştür.
11. Farklı oranlarda PVA katkısı içeren sinterlenmiş numunelerin yapısında ısı etkisiyle renk değişikliği gözlenmiştir.
12. Tez çalışması çerçevesinde, Ag nanopartikülü (AgNP) ile doplanmış ZnO-PVA kompozit tozları püskürtmeli kurutma prosesi aracılığıyla üretilmiş ve antibakteriyel davranışları test edilmiştir. Yapılan bu çalışma Nanotech Insight 2009'da poster sunum olarak yayınlanmıştır [69].

KAYNAKLAR

- [1] **Yıldırım, İ.**, 2002. Al_2O_3 ve SiC 'ün Mukavemet Özellikleri Üzerine Üretim Şartları ve Bileşimin Etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] **Smith W.F., Kınıkoğlu, N. G., (Çeviren)**, 2001. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- [3] **Başman, G., Atar, E., Kayalie, S.**, 2001. Seramik Malzemelerin Aşınma Davranışı, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, Sayı 127, 39.
- [4] **Geçkinli, E.**, 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Basımevi, İstanbul.
- [5] **Kahriman, A.**, 2007. Teknik Seramikler ve Soğuk-Sıcak İzostatik Proseslerin İncelenmesi, Yüzey İşlemleri, **Sayı 52**: 38-44.
- [6] **Kara, K.**, 2008. Atmalı Filtreli Katodik Vakum Ark Depolama Yöntemi ile P-tipi ZnO (Çinko Oksit) Üretimi ve Yapısal Özellikleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [7] **Ghule, K., Ghule, A.V., Chen, B., and Ling, Y.**, 2006. Preparation and Characterization of ZnO Nanoparticles Coated Paper and Its Antibacterial Activity Study, *Green Chem.*, **8**: 1034–1041.
- [8] **Yamamoto, O.**, 2000. *International Journal of Inorganic Materials*, **3**: 643.
- [9] **Masters, K.**, 1991. *Spray Drying Handbook*, Fifth edition, Longman Scientific and Technical (Ed.), Denmark.
- [10] **Barsoum, M.**, 1997. Fundamentals of Ceramics, McGraw-Hill, Singapur.
- [11] **Arcasoy, A.**, 1983. Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [12] **Güner, Y.**, 1987. Seramik, Gençlik Kitabevi, İstanbul.
- [13] **Bengisu, M.**, 2006. Seramik Bilimi ve Mühendisliği, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.
- [14] **Reed, J.**, 1995. Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, New York.
- [15] **Richerson, D.**, 1992. Modern Ceramic Engineering, Newcastle Library, New York.
- [16] **Evans, A.G. ve Faber, K.T.**, 1984. Crack-growth Resistance of Microcracking Brittle Materials, *Journal of American Society*, 67(4), 255-260.
- [17] **Kingery, D.**, 1960. Introduction to Ceramics, Wiley& Sons, New York.
- [18] **Kingery, D., Chiang, Y.**, 1997. Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering, Wiley & Sons, New York.

- [19] **Erdoğan, M.**, 2001. Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Nobel, Ankara.
- [20] **Ford, W.F.**, 1967. The Effect of Heat on Ceramics, Maclaren & Sons, London.
- [21] **Phil, W., Rainfort, M.**, 1994. Ceramic Microstructures, Chapman-Hill, London.
- [22] **Saito, S.**, 1988. Advanced Ceramics, Oxford University Pres.
- [23] **Uçar, T.**, 2008.
- [24] **Ichinose, N.**, 1987. Introduction to Fine Ceramics.
- [25] **Özdemir, A.**, 2006. Seramik Malzemelerin Kırılma Tokluğu Değerlerinin Üç Boyutlu Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Teorik Olarak Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- [26] **Mostaghaci, H.**, 1996. Advanced Ceramic Materials, Transtech, Key Engineering.
- [27] **Baykara, T, Toy, Ç, Tekin, A.**, 1992. Yüksek Teknolojik Seramikleri ve Kompozitleri, *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*.
- [28] **Newkirk, J.W. and Kosher, R.A.**, 2004. Designing with Powder Metallurgy Alloys, *Handbook of Mechanical Alloy Design*, Eds. Totten, G.E., Xie, L. and Funatani, K.M., Dekker, New York.
- [29] **German, R.M.**, 1994. Powder Metallurgy Science, Princeton, New Jersey.
- [30] **Öztürk, M.**, 2007. SiC ilaveli Alümina Seramik Kompozitler, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- [31] **Apaydın, F.**, 2004. Çinko Oksitin Mikroyapısal Özelliklerine Bakır Oksit Katkısının Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- [32] **Toplan, H. Ö.**, 1998. Kimyasal Yöntemlerle Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- [33] **Brankovic, Z., Brankovic, G., Poleti, D., Varela, J.A.**, 2001. Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases, *Ceramics International*, **27**: 115-122.
- [34] **Şulan, Ö.**, 1996. ZnO-%6 Bi₂O₃ İkili Sisteminde CoO İlavesinin Mikroyapı ve Tane Büyüme Kinetiğine Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [35] **Li, Z.W., Gao, W., Reeves, R.J.**, 2005, Surface and Coating Technology, **198**: 319-323.
- [36] **Harloff, J.**, 1995. Physical Properties of Ceramics, Zinc Oxide Varistors, Term Paper, MSE 566.
- [37] **Özkendir, O.M.**, 2006. MnS, ZnO ve SnO₂ İnce Filmlerin Elektronik Yapısının X-ışını Soğurma Spektroskopisi ile İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [38] **Toplan, H.Ö., Erkalfa, H., Özkan, O.T.**, 2000. ZnO-ağ.%6 Bi₂O₃ Sisteminin Elektriksel Özelliklerine MnO'in Etkisi, *10. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, İstanbul.

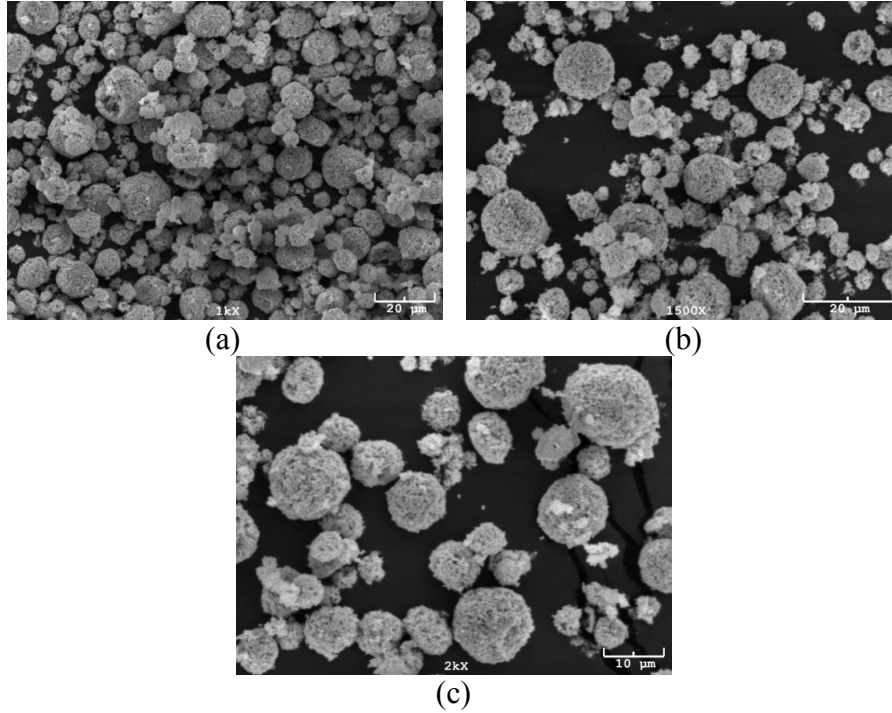
- [39] **Zinc Oxide Varistor** <<http://www.hisupplier.com/product-87776-Zinc-Oxide-Varistor/>>, alındığı tarih 09.08.2009.
- [40] **Kusaka, T., Takagi, Y. J.**, 1992. Antibact Antifungal Agents, **20**: 451.
- [41] **Tsunoda, Y., Egawa, H., Yuge O.J.**, 1992. Antibact Antifungal Agents, **20**: 571.
- [42] **Yamamoto, O., Hotta, M., Sawai J., Sasamoto T., Kojima H.**, 1998. *J. Ceram. Soc. Jpn*, **106**: 1007.
- [43] **Yamamoto, O., Shimura T., Sawai J., Kojima H., Sasamoto T.**, 2000. *J. Ceram. Soc. Jpn*, **108**: 156..
- [44] **Zinc Oxide** <<http://www.answer.com/topic/zinc-oxide>>, alındığı tarih 06.08.2009.
- [45] **Meitzner, G.**, 2002. *Microchemical Journal*, **71**: 143-156.
- [46] **Frey, R. G. and Halloran, J.W.**, 1984. Compaction behavior of spray dried alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**: 199-203.
- [47] **DiMilia, R. A. and Reed, J. S.**, 1983. Stress transmission during the compaction of a spray-dried powder in a steel die, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**: 667–672.
- [48] **Lukasiewicz, S.**, 1991. Granulation and Spray Drying, *Ceramic and Glasses*, ASM International.
- [49] **Capes, C.E.**, 1980. Particle Size Enlargement, *Handbook of Powder Technology*, Vol 1: J.C. Williams and T. Allen, Ed., Elsevier Scientific.
- [50] **Püskürtmeli Kurutucu** <http://www.kurutma.net/puskurtmeli_kurutucu.html>, alındığı tarih 22.04.2009.
- [51] **Masters K.**, 1972. Spray Drying—an introduction to principles, operational practice and applications, *Leonard Hill Books*, London.
- [52] **Banchero, J.T., Badler, W.L., Çataltaş, İ., (Çeviren)**, 1986. Kimya Mühendisliğine Giriş, İstanbul, 3. Baskı.
- [53] **McCabe, W.L.**, 1984. Unit Operations of Chemical Engineering, 5th Edition, London.
- [54] **Okuyama K., Lenggoro I.W.**, 2003. Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, **58**: 537-547.
- [55] **Kim, D., Jung, J.**, 2007. Granule performance of zirconia/alumina composite powders spray-dried using polyvinyl pyrrolidone binder, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**: 3177–3182.
- [56] **Wu, X.K., Whiteman, D.W., Kaufell, W.L., Finch, W.C., Cumbers, D.I.**, 1997. Acrylic binders for dry pressing ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76**: 49–52.
- [57] **Tsetsekou A., Agrafiotis C., Leon I., Miliias A.**, 2001. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part II: Spray-drying, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**: 493-506.

- [58] **Baklouti S., Bouaziz J, Chartier T., Baumard J.F.,** 2001. Binder burnout and evolution of the mechanical strength of dry-pressed ceramics containing polyvinylalcohol, *Journal of European Ceramic Society*, **21**: 1087-1092.
- [59] **Mandanas M.M., Messing G.L.,** 2000. Thermogravimetric analysis of organic binder segregation during drying of particulate suspensions, *Thermochimica Acta*, **363**: 37-45.
- [60] **Baklouti S., Chartier T., Baumard J.F.,** 1998. Binder distribution in Spray-Dried alumina agglomerates, *Journal of European Ceramic Society*, **18**: 2117-2121.
- [61] **Cao, X.Q., Vassen, R., Schwartz, S., Jungen, W., Tietz, F., StoËver D.,** 2000. Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**: 2433-2439.
- [62] **Kang, S.J.L.,** 2005. Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure, Elsevier.
- [63] **Chen, I.W. ve Wang, X.H.,** 2000. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*, **404**: 168-171.
- [64] **Sarıtaş S., Türker M., Durlu N.,** 2007. TM ve parçacıklı malzeme işlemleri, Ankara.
- [65] **Olevsky E.A.,** 1998. Theory of Sintering: From Discrete to Continuum, *Materials Science and Engineering*, **23**: 41-100.
- [66] **German R.M.,** 1985. Liquid phase sintering, New York.
- [67] **Chang, C.C., Shen, P.,** 2000. Thermal-etching development of α - Zn_2SiO_4 polycrystals: effects of lattice imperfections, Mn-dopant and capillary force, *Materials Science and Engineering*, **A288**: 42–46.
- [68] **Tuana, W.H., Liua, S.M., Hoa, C.J., Lina, C.S., Yangb, T.J., Zhangle, D.M., Fuc, Z.Y., Guod, J.K.,** 2005. Preparation of Al_2O_3 - ZrO_2 -Ni nanocomposite by pulse electric current and pressureless sintering, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**: 3125-3133.
- [69] **Duman, Ş., Ohira T., Gürmen S., Özkal B. And Yamamoto O.,** 2009. Preparation of Silver Nanoparticle (AgNP) Doped ZnO-PVA Composite Powders by Spray Drying and their Antibacterial Activity Behavior, *Nanotech Insight 2009*, Barcelona-Spain, p.261 (Poster Presentation).

EK

METOD-I ile püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmiş ZnO-PVA tozlar için farklı büyütmelerde (1000x, 1500x ve 2000x) SEM görüntüleri sırasıyla Şekil Ek.1, Şekil Ek.2 ve Şekil Ek.3’de verilmiştir. Buna ilave olarak, hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozların deney düzeneği aşağıda verilmiştir.

15 gr ZnO, 0.25 gr PVA ve 50 ml saf su ile hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozların SEM görüntüleri ve deney düzeneği:



Şekil Ek.1 : 0.25 gr PVA ilave edilerek ZnO-PVA kompozit tozunun SEM görüntüleri, (a) 1000x, (b) 1500x ve (c) 2000x.

Saf suda;

Ayarlar: Tgiriş:170-180

Aspiratör: %100

Pompa: 10-20

Nozul Temizleme Seviyesi: 2-4

Gerçekleşen: Tgiriş: 165-170

Tçıkış: 70-80

Malzeme verilmeye başladığında;

Ayarlar: Tgiriş: 170-180

Aspiratör: %100

Pompa: 10-20

Nozul Temizleme Seviyesi: 2-4

Gerçekleşen: Tgiriş: 17-180

Tçıkış: 65-70

Malzeme verildikten sonra işlem biterken;

Ayarlar: Tgiriş: 170-180

Aspiratör: %100

Pompa: 10-20

Nozul Temizleme Seviyesi: 2-4

Gerçekleşen: Tgiriş: 170-180

Tçıkış: 80-90

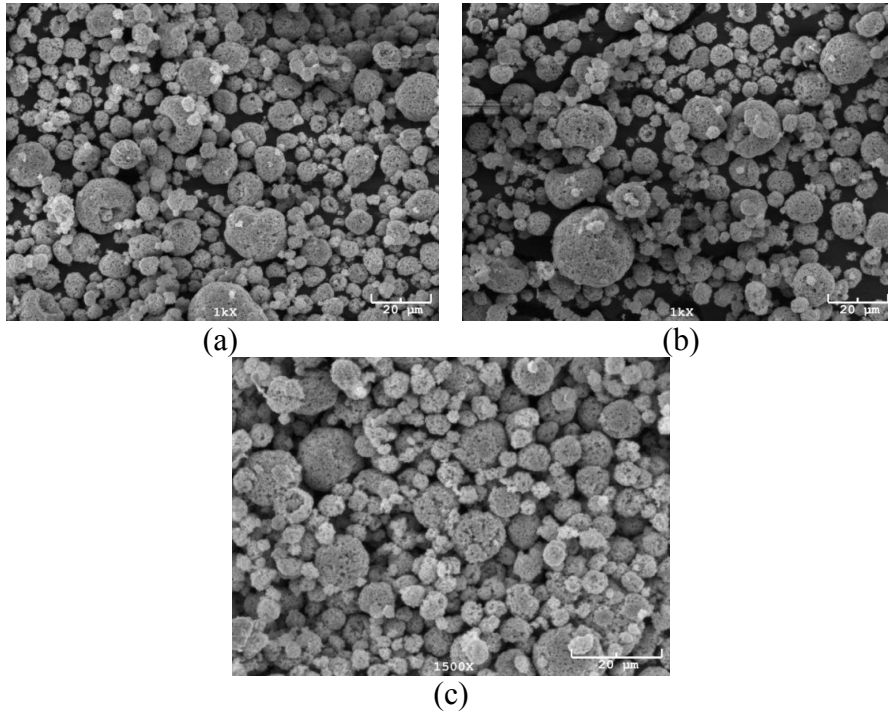
Elde ettiklerimiz;

1. Borularda tıkanma olmadı.
2. Solüsyon kabında kalan olmadı, biraz kenarlara bulanma oldu.
3. Sol altta yok denecek kadar az birikme oldu.
4. En son saf sudayken borularda hiç birikme olmadı.

Verim: %50-60

15 gr ZnO, 0.5 gr PVA ve 50 ml saf su ile hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozların

SEM görüntüleri ve deney düzeneği:



Şekil Ek.2 : 0.5 gr PVA ilave edilerek ZnO-PVA kompozit tozunun SEM görüntüleri, (a) 1000x, (b) 1500x ve (c) 2000x.

Saf suda;

Ayarlar: Tgiriş:170-180

Aspiratör: %100

Pompa: 10-20

Nozul Temizleme Seviyesi: 2-4

Gerçekleşen: Tgiriş: 170-180

Tçıkış: 80-90

Malzeme verilmeye başladığında;

Ayarlar: Tgiriş:170-180

Aspiratör: %100

Pompa: 10-20

Nozul Temizleme Seviyesi: 5-7

Gerçekleşen: Tgiriş: 170-180

Tçıkış: 75-90

Malzeme verildikten sonra işlem biterken;

Ayarlar: Tgiriş: 170-180

Aspiratör: %100

Pompa: 10-20

Nozul Temizleme Seviyesi: 5-7

Gerçekleşen: Tgiriş: 170-180

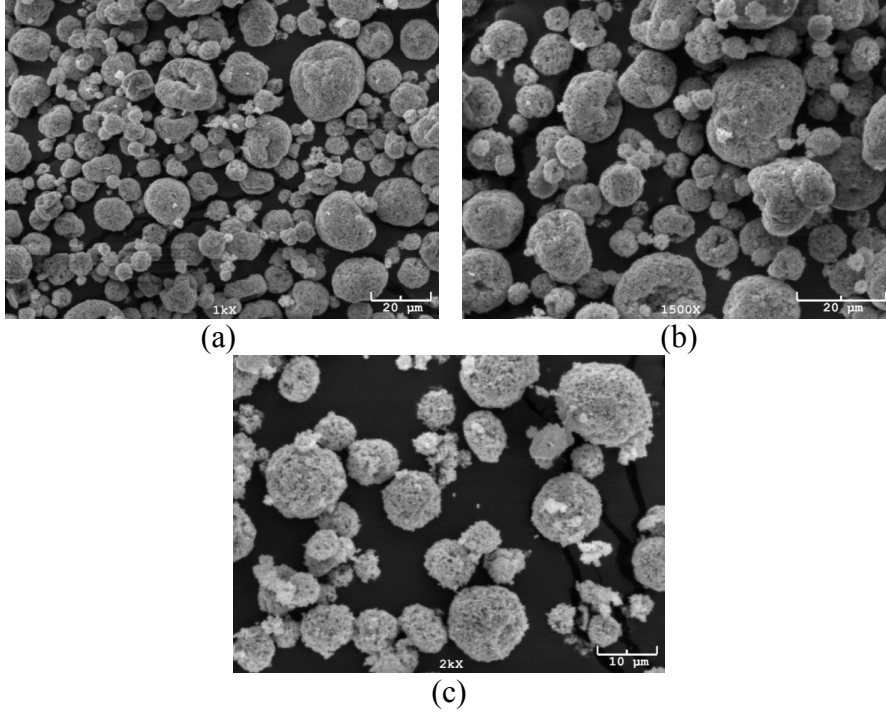
Tçıkış: 90-100

Elde ettiklerimiz;

1. Borularda tıkanma olmadı.
2. Solüsyon kabında kalan olmadı, biraz kenarlara bulanma oldu.
3. Sol altta yok denecek kadar az birikme oldu.
4. En son saf sudayken borularda hiç birikme olmadı.

Verim: %50-60

15 gr ZnO, 1 gr PVA ve 50 ml saf su ile hazırlanan ZnO-PVA kompozit tozların SEM görüntüleri ve deney düzeneği:



Şekil Ek.3 : 1 gr PVA ilave edilerek ZnO-PVA kompozit tozunun SEM görüntüleri, (a) 1000x, (b) 1500x ve (c) 2000x.

Saf suda;

Ayarlar: Tgiriş:170-180
Aspiratör: %100
Pompa: 10-20
Nozul Temizleme Seviyesi: 2-4
Gerçekleşen: Tgiriş: 165-170
Tçıkış: 70-80

Malzeme verilmeye başladığında;

Ayarlar: Tgiriş:170-180
Aspiratör: %100
Pompa: 10-20
Nozul Temizleme Seviyesi: 2-4
Gerçekleşen: Tgiriş: 170-180
Tçıkış: 75-85

Malzeme verildikten sonra işlem biterken;

Ayarlar: Tgiriş: 170-180
Aspiratör: %100
Pompa: 10-20
Nozul Temizleme Seviyesi: 5-7
Gerçekleşen: Tgiriş: 170-180
Tçıkış: 90-100

Elde ettiklerimiz;

1. Borularda tıkanma olmadı.
2. Solüsyon kabında kalan olmadı, biraz kenarlara bulanma oldu.
3. Sol altta yok denecek kadar az birikme oldu.
4. En son saf sudayken borularda hiç birikme olmadı.
5. Sol üst camda birikme fazla oldu.

Verim: %30-35

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Şeyma Duman

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1983

Lisans Üniversitesi: Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği

Yayın Listesi:

- **Duman Ş.**, Ohira T., Gürmen S., Özkal B., Yamamoto O., 2009: Preparation of Silver Nanoparticle (AgNP) Doped ZnO-PVA Composite Powders by Spray Drying and their Antibacterial Activity Behavior. *Nanotech Insight 2009*, 29 March-2 April, 2009 Barcelona, Spain.