

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PÜSKÜRTMELİ KURUTMA YÖNTEMİ İLE PVA KATKILI TiO₂
TOZLARININ GRANÜLASYONU VE SİNERLENMİŞ NUMUNELERİN
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Celal AVCIOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

EKİM 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PÜSKÜRTMELİ KURUTMA YÖNTEMİ İLE PVA KATKILI TiO₂
TOZLARININ GRANÜLASYONU VE SİNERLENMİŞ NUMUNELERİN
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Celal AVCIOĞLU
506111301**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Seramik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Burak Özkal

EKİM 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111301 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Celal AVCIOĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Püskürtmeli Kurutma Yöntemi ile PVA Katkılı TiO₂ Tozlarının Granülasyonu ve Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Burak ÖZKAL** Danışman
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mustafa Lütfi ÖVEÇOĞLU** Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN Üye
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : Mayıs 2014
Savunma Tarihi : Ekim 2014

Aileme,

ÖNSÖZ

Öncelikle öğrencisi olduğum günden beri desteğini esirgemeyen, her açıdan kendime örnek almaya çalıştığım, tez çalışmam süresince bana yol gösteren değerli hocam Sayın Doç. Dr.Burak ÖZKAL'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans çalışmam süresince İTÜ-PML laboratuvarında her türlü imkânı sağlayan hocam Prof.Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na;

Ayrıca İstanbul Kalkınma ajansına, İSTKA/2012/BİL/28 projesi kapsamında İTÜ-PML laboratuvarına kazandırdığı araştırma olanakları için,

Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan bütün arkadaşlarıma;

Tüm eğitim yaşantımda bana destek olan aileme, özellikle annem Hülya AVCIOĞLU'na en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ekim 2014

Celal AVCIOĞLU
Seramik Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. SERAMİK MALZEMELER.....	3
2.1 Geleneksel Seramikler.....	4
2.2 İleri Teknoloji Seramikleri	5
2.2.1 Oksitler.....	6
2.2.2 Oksit olmayan seramikler	8
2.3 Seramik Malzemelerin Özellikleri	12
3. TİTANYUMDİOKSİT (TiO₂).....	15
3.1 Titanyumdioksitin Yapısal Özellikleri	15
3.2 Titanyum mineralleri.....	18
3.3 Titanyumdioksitin Üretim Yöntemleri.....	18
3.3.1 Sülfat yöntemi	19
3.3.2 Klorit yöntemi	19
3.3.3 Nano TiO ₂ üretimi.....	20
3.4 Titanyumdioksit'in Kullanım Alanları	20
4. GRANÜLASYON VE PÜSKÜRTMELİ KURUTUCU	25
4.1 Beslemenin Püskürtücü İçinde Atomizasyonu.....	27
4.1.1 Atomizör seçimi	28
4.2 Kuruma Modeli	29
4.2.1 Kurutma işlemleri için sistem değişkenleri.....	31
5. ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ	33
5.1 Kuru Presleme	34
5.2 Soğuk İzostatik Presleme	34
5.3 Yaş Şekillendirme (Slip Döküm)	35
5.4 Ekstrüzyon.....	37
6. SERAMİKLERİN SİNERLENME DAVRANIŞI.....	39
6.1 Sinterleme Sıcaklığı	40
6.2 Sinterleme Mekanizmaları	41
6.2.1 Katı hal sinterlemesi.....	41
6.2.2 Sıvı faz sinterlemesi	42
6.2.3 Reaktif sıvı sinterlemesi.....	43
6.2.4 Buhar fazı sinterlemesi.....	44
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR VE	
YÖNTEMLER.....	47

7.1 Toz Karıştırma.....	47
7.2 Granülasyon.....	48
7.3 Şekillendirme.....	48
7.4 Ön Sinterleme ve Sinterleme.....	49
7.5 Karakterizasyon.....	51
7.5.1 Partikül boyut, boyut dağılımı ve zeta potansiyeli ölçümü.....	51
7.5.2 Yüzey alanı ölçümü.....	51
7.5.3 Faz analizi	53
7.5.4 Yoğunluk ölçümü.....	54
7.5.5 Mikroyapı analizi	55
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR	57
8.1 TiO ₂ Tozların Püskürtmeli Kurutma Tekniği ile Granüleştirilmesi.....	60
8.1.1 Ticari nano boyutlu TiO ₂ tozlarının karakterizasyon çalışmaları	60
8.1.2 Besleme kompozisyonunun kompozit granüllerin mikroyapısı ve özellikleri üzerine etkileri	62
8.2 Granüleştirmenin TiO ₂ Seramiklerin Üretim Sürecine ve Nihai Ürün Özellikleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi	73
9. SONUÇLAR.....	83
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ	91

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Anataz ve rutil fazlarının kimyasal özellikleri.	16
Çizelge 3.2 : Titanyum mineralleri.....	18
Çizelge 6.1 : Katı hal sinterlemesinde alternatif akım yolları.	42
Çizelge 8.1 : TiO ₂ tozun yüzey alanı ve hesaplanan ortalama partikül boyutları.....	62
Çizelge 8.2 : Püskürtmeli kurutucu süreç parametreleri, besleme kompozisyonları.	63
Çizelge 8.3 : Üretilen kompozit granüllerin yoğunluk değerleri.....	68
Çizelge 8.4 : 1000 ve 1200°C’de sinterlenen TiO ₂ seramiklerin yoğunluk değerleri	73
Çizelge 8.5 : 1400°C’de sinterlenen TiO ₂ seramiklerin yoğunluk değerleri	77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Seramik malzemelerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 3.1 : TiO ₂ 'in anataz ve rutil yapısı. Siyah daireler Titanyum iyonlarını ve beyaz daireler oksijen iyonlarını gösterir	17
Şekil 4.1 : Püskürtmeli kurutucu sistemi	27
Şekil 4.2 : Atomizör.....	28
Şekil 4.3 : Çözünmüş katı içeren damlacıkların kurutulması sırasında oluşan farklı partikül morfolojilerinin şematik gösterimi.....	30
Şekil 5.1 : Kuru presleme yöntemi ile şekillendirme.	34
Şekil 5.2 : Tüp şeklinde bir parça üretimi için soğuk izostatik preslemenin şematik gösterimi.	35
Şekil 5.3 : Döküm yöntemi ile şekillendirme.	36
Şekil 5.4 : Ekstürizyon sisteminin şematik olarak gösterimi.....	37
Şekil 5.5 : Bal peteği filtreler.....	38
Şekil 6.1 : Seramik malzemelerde sinterlenmesi esnasındaki boyun oluşumu.	40
Şekil 6.2 : Katı hal sinterlemesinde alternatif akım yolları.	42
Şekil 6.3 : Sıvı faz ile sinterlemede tane ve sıvı faz görünümü.....	43
Şekil 6.4 : Reaktif sıvı sinterlemesinin teorik gösterimi.....	44
Şekil 6.5 : Buhar fazı sinterlenmesinin teorik gösterimi.	45
Şekil 7.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegen tipi değirmen	47
Şekil 7.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan püskürtmeli kurutucu.....	48
Şekil 7.3 : Deneysel çalışmalarda kullanılan hidrolik pres.....	49
Şekil 7.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan bağlayıcı giderme fırını	50
Şekil 7.5 : Deneysel çalışmalarda kullanılan sinterleme fırını	50
Şekil 7.6 : Partikül boyut, boyut dağılımı ve zeta potansiyeli ölçümü cihazı	51
Şekil 7.7 : Yüzey alanı ölçüm cihazı	52
Şekil 7.8 : Deneysel çalışmalarda kullanılan X-Işınları difraktometresi.....	53
Şekil 7.9 : Deneysel çalışmalarda kullanılan gaz piknometresi	54
Şekil 7.10 : Deneysel çalışmalarda kullanılan hassas terazi.....	55
Şekil 7.11 : Deneysel çalışmalarda kullanılan taramalı elektron mikroskobu.....	55
Şekil 8.1 : Bölüm 8.1 için gerçekleştirilen deneysel çalışmaların akım şeması	58
Şekil 8.2 : Referans numune üretim akım şeması.	59
Şekil 8.3 : Bölüm 8.1'de hazırlanan granüller kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların akım şeması	59
Şekil 8.4 : Ticari nano boyutlu TiO ₂ başlangıç tozunun XRD grafiği.....	60
Şekil 8.5 : Ticari nano boyutlu TiO ₂ tozunun tane boyut dağılım grafikleri.	61
Şekil 8.6 : Ticari nano boyutlu TiO ₂ tozunun zeta potansiyel grafikleri.	61
Şekil 8.7 : TiO ₂ tozunun taramalı elektron mikroskobu ile farklı noktalardan, farklı büyütme oranlarında elde edilen görüntüleri, (a) 12000x, (b) 25000x.....	62
Şekil 8.8 : %20 katı oranı içeren numunelerin (a) 500x ve (b) 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri.	64

Şekil 8.9 :	%30 katı oranı içeren numunelerin 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) %2 PVA, (b) %2,5 PVA, (c) %3 PVA, (d) %3,5 PVA	64
Şekil 8.10 :	%35 katı oranı içeren numunelerin 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) %2 PVA, (b) %2,5 PVA, (c) %3 PVA, (d) %3,5 PVA	66
Şekil 8.11 :	%40 katı oranı içeren numunelerin 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) %2 PVA, (b) %2,5 PVA, (c) %3 PVA, (d) %3,5 PVA	67
Şekil 8.12 :	Granül yoğunluğunun besleme kompozisyonundaki PVA ve katı/sıvı oranına göre değişimi.	68
Şekil 8.13 :	%30-35-40 katı ve %2,5 PVA oranı içeren numunelerin 500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) 30M2,5 , (b) 35M2,5 , (c) 40M2,5	69
Şekil 8.14 :	%30-35-40 katı ve %3 PVA oranı içeren numunelerin 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) 30M3, (b) 35M3, (c) 40M3	70
Şekil 8.15 :	%30-35-40 katı ve %3 PVA oranı içeren numunelerin 500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) 30M3, (b) 35M, (c) 40M3	71
Şekil 8.16 :	%30-35-40 katı ve %3,5 PVA oranı içeren numunelerin 500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) 30M3,5 , (b) 35M3,5 , (c) 40M3,5	72
Şekil 8.17 :	%30 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-yoğunluk ilişkisini gösteren grafik.....	74
Şekil 8.18 :	%35 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-yoğunluk ilişkisini gösteren grafik.....	74
Şekil 8.19 :	%40 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-yoğunluk ilişkisini gösteren grafik.....	75
Şekil 8.20 :	1200°C’de sinterlenen TiO ₂ tozlarının sinterleme sonrası fotoğrafı.	76
Şekil 8.21 :	1000°C’de sinterlenen TiO ₂ tozlarının sinterleme sonrası fotoğrafı.	76
Şekil 8.22 :	%30 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-sinterlenmiş yoğunluk ilişkisini gösteren grafik, turuncu 1400°C, mavi 1200°C.....	78
Şekil 8.23 :	%35 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-sinterlenmiş yoğunluk ilişkisini gösteren grafik, kırmızı 1400°C, lacivert 1200°C.	79
Şekil 8.24 :	%40 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-sinterlenmiş yoğunluk ilişkisini gösteren grafik, yeşil 1400°C, mor 1200°C.	79
Şekil 8.25 :	PVA katkılı TiO ₂ granüllerin 1200°C’de basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin fotoğrafı.....	80
Şekil 8.26 :	PVA katkılı TiO ₂ granüllerin 1200°C’de basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin fotoğrafı.....	80
Şekil 8.27 :	PVA katkılı TiO ₂ granüllerin ve TiO ₂ tozun 1400°C’de basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin fotoğrafı.	81
Şekil 8.28 :	PVA katkılı TiO ₂ granüllerin 1400°C’de basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin fotoğrafı.....	81
Şekil 8.29 :	Sinterlenen numunelerin faz analizi sonuçları	82

PÜSKÜRTMELİ KURUTMA YÖNTEMİ İLE PVA KATKILI TiO₂ TOZLARININ GRANÜLASYONU VE SİNERLENMİŞ NUMUNELERİN KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Püskürtmeli kurutma, seramik ürünlerin kuru preslenerek şekillendirme süreci öncesindeki bir adım olup ve püskürtmeli kurutucular günümüzde en yaygın kullanılan kurutucu tiplerinden biri olmuştur. Püskürtmeli kurutma temel olarak, solüsyon olarak hazırlanmış karışımın sıcak kurutma ortamına püskürtülerek sıvı halden granül haline dönüştürülmesine dayanan bir yöntemdir.

Granülasyonun üç avantajı vardır. Bunlar; tozun iyi akışkanlığa, yüksek paketleme yoğunluğuna ve güçlü preslenme yeteneğine sahip olmasıdır. Püskürtmeli kurutma sürecinde, kullanılan bağlayıcı elde edilen ürünün akışkanlığını, kütle yoğunluğunu ve granülün sıkıştırılma davranışını etkileyen temel parametredir.

Bu çalışmada TiO₂ tozlarının paketlenme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla, püskürtmeli kurutucu süreç parametrelerinin, bağlayıcı türünün ve miktarının son ürün üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Nano TiO₂ başlangıç tozu kullanılarak yapılan çalışmalarda, presleme ve sinterleme evrelerinde yaşanan problemlerin ve bu problemlerin son ürün üzerine etkilerinin giderilmesi amacıyla başlangıç tozlarının püskürtmeli kurutma yöntemi ile granülasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum granül eldesi için farklı katı/sıvı ve TiO₂/PVA oranına sahip sistemler ile çalışılmıştır. Üretilen granüllerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM), yoğunlukları ise piknometre analizleri ile incelenmiştir.

Granülasyon sonrası preslenen tozlar basınçsız sinterleme yöntemi kullanılarak farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası numunelerin yoğunlukları arşimet yöntemi ile ve faz içerikleri X-ışınları analizi ile karakterize edilmiştir. Granüllerden üretilen numunelerin yaş ve sinterlenmiş yoğunluklarının, püskürtmeli kurutucu süreci uygulanmayan referanslarına kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar yoğunluk ve faz kompozisyonu göz önünde bulundurularak karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

OPTIMIZATION OF PROCESSING PARAMETERS OF TiO₂ BASED CERAMICS BY SPREY DRYING

SUMMARY

Titanium dioxide, also known as titanium(IV) oxide or titania, is the naturally occurring oxide of titanium, chemical formula TiO₂. Titanium dioxide occurs in nature as well-known minerals rutile, anatase and brookite, and additionally as two high pressure forms, a monoclinic baddeleyite-like form and an orthorhombic α -PbO₂-like form. It is mainly sourced from ilmenite ore. This is the most widespread form of titanium dioxide-bearing ore around the world. Rutile is the next most abundant and contains around 98% titanium dioxide in the ore. The metastable anatase and brookite phases convert irreversibly to the equilibrium rutile phase upon heating above temperatures in the range 600°-800°C.

The production method depends on the feedstock. The most common method for the production of titanium dioxide utilizes the mineral ilmenite. Ilmenite is mixed with sulfuric acid. This reacts to remove the iron oxide group in the ilmenite. The by-product iron(II) sulfate is crystallized and filtered-off to yield only the titanium salt in the digestion solution. This product is called synthetic rutile. This is further processed in a similar way to rutile to give the titanium dioxide product. Synthetic rutile and titanium slags are made especially for titanium dioxide production. The use of ilmenite ore usually only produces pigment grade titanium dioxide. Another method for the production of synthetic rutile from ilmenite utilizes the Becher Process.

The most important application areas are paints and varnishes as well as paper and plastics, which account for about 80% of the world's titanium dioxide consumption. Other pigment applications such as printing inks, fibers, rubber, cosmetic products and foodstuffs account for another 8%. The rest is used in other applications, for instance the production of technical pure titanium, glass and glass ceramics, electrical ceramics, catalysts, electric conductors and chemical intermediates. It also is in most red-coloured candy.

Particle size is a very important parameter for nano systems in the field of nanotechnology which is commonly used today. Nanosized particles possess unique physical and chemical properties and hold considerable interest. However, some technical issue is occurred in the compaction process of nanosized powders because of the inherent tendency of fine particles to form cohesive powder assemblies that contain hard agglomerates with a poor flowability. It was experimentally established that pressing nanopowders is much more difficult task than pressing powders with coarser particles. It is difficult to compact because of their small powder size which

brings some problem such as lower density, poor mechanical property and fracture of compacted specimen

Spray-drying is a primary processing step in producing ceramic products by dry pressing. This process consists of the transformation of an aqueous slurry into dry spherical powders, often called granules, by spraying the slurry, which contains ceramic powders, a dispersant, binder, plasticizer, antifoaming agents, and if necessary a lubricant, into a hot drying medium. There are three main advantages of granulation: the resulting powders have flowability, a high packing density, and strong compactability.

The purpose of this study, examine the effects of process parameters and the quantity of additive materials on the granulation, compaction and sintering behavior of TiO₂ ceramics. Additionally, ensuring control of these parameters is to improve the engineering properties of TiO₂ ceramics.

Spray drying process, were performed in order to eliminate the problems occurred in studies using nano TiO₂ starting powders while pressing and sintering process and for the elimination of the effects of these problems on final product. In order to obtain optimum granule properties, multiple spray drying processing parameters like different solid/liquid and TiO₂/PVA ratios are selected and studied.

The binder is the most important ingredient for spray-drying, since the binder determines the flowability, bulk density, and compaction behavior of the granules. An adequate binder for spray-drying should confer high green strength to the compact article at the lowest possible addition. The parameters controlling binder performance are the glass transition temperature (T_g), polymer backbone structure, molecular weight, viscosity, and hygroscopicity. Polyvinyl alcohol (PVA) is the water-soluble binder commonly used in spray-drying. The selection criteria for the binder are based on its ability to form granules that readily deform during compaction, to burn-out cleanly before sintering, and to give a high compact density and strength. In addition, to prevent a hard granule surface from forming, the binder should undergo minimal migration onto the granule surface while spray-drying the powder.

Nanostructured TiO₂/PVA composite granules were prepared by spray drying technology. The effects of processing parameters on the microstructure and properties of composite powders were investigated. TiO₂ granules were prepared by spray-drying a TiO₂ suspension composed TiO₂ nanoparticles with an average diameter of 292 nm dispersed in distilled water with the binder content in the slurries ranges from 1,5 to 4 wt%. In general, the powder content in the slurries used for spraydrying ranges from 20 to 40 wt%. It was followed by mixing in a planetary ball mill initially at 300 rpm milling speed with 1 hour milling time using a 250 mL polymeric pot and zirconia balls. The suspension was spray-dried with BuchiTM Mini Spray Dryer at %15 flow rate and %100 extractor fan rate. The air temperatures at the inlet and outlet of the drying apparatus were 200°C and 100°C, respectively.

All composite powders have been successfully prepared in granulated form and pressureless sintering technique was employed to densify composites. Samples were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) measurements.

The results show that with increasing the slurry solid content, the particle size of powders increases, the particle size distribution of powders narrower, and the bulk

density of powders increases,. With increasing the binder content, the particle size of powders increases, and the bulk density of powders increases. With increasing the slurry solid content, the particles have better sphericity. However, when the slurry solid content is too high (40 wt.%), the number of irregularly shaped particles increases and worse sphericity.

The reason for the relationship between bulk density and slurry solid content is as follows. When the slurry solid content is low, the hollow particles are formed with the water migrating to the surface of droplets in the spray drying process. If a flexible film with low permeability is formed on the surface of droplets, the temperature of droplets increases due to the low evaporation rate, and the water evaporates from the internal of droplets, and therefore the droplets bulge. For the above two cases, the sphericity of the particles will be destroyed, resulting in hollow or broken particles. Therefore, the lower slurry solid content will reduce both the bulk density and flowability of powders. With increasing the slurry solid content, the drying time of slurry is shorten and the binder content migrating to the surface of particles together with the water is reduced, which could avoid that the binder concentration in the surface of particles is greater than that of the core of particles, and hard shell would not be formed on the surface of particles. Powder particles with high density and better sphericity would be formed. The powders, therefore, have high bulk density and good flowability. However, when the slurry solid content is too high, on the one hand, the slurry has high viscosity and poor flowability, which result in poor droplet atomization and powders sticking the wall of spray dryer, and lead to hard atomization and even the spray drying process can stop; on the other hand, the powder particles have wider particle size distribution and worse sphericity, and irregularly shaped particles increase and the surface of particles become rough. Therefore, the bulk density and flowability of powders decrease. Based on the herein reported analysis, the appropriate slurry solid content under the present experimental conditions of spray drying is 35wt.%.

The influence of the amount of binder on granule shapes investigated. In spray granulation process, the binder bonds the small nanoparticles into a spherical particle with a certain size. Meanwhile, in the slurry atomization and drying process, the binder can improve the bonding strength of the powder particles. In the present experiments, the polyvinyl alcohol (PVA) was selected as the binder. binder content amounts were in the composite powder ranges from 1,5 to 4 wt% respectively. When the binder content is 2 wt.%, the granule size is small and the powder particles have wide particle size distribution, and some irregularly shaped formed also some TiO₂ powders left without granulation. That indicates that low binder content implies nonuniform particle size and low bonding strength. With increasing the PVA content to 3 wt.%, the powder particle size increases, and the granules have better sphericity. However, when the slurry solid content increases to 3.5 wt.%, the powder particles have worse sphericity and broken particles are formed. Moreover, when the binder content is too high, the pressure nozzle of the spray dryer may clog, and therefore the binder content should not be too high. The reason may be that when the binder content is low, it is not enough to bond the particles together or the bonding force between the particles is small, resulting in hollow or broken particles. Based on the above analysis, the appropriate binder content is 3 wt %.

The most appropriate processing parameters under the present experimental conditions of spray drying are the slurry solid content of 30 wt.%, the binder content

of 3 wt. The as-prepared composite powders have large particle size, good sphericity, and flowability.

At the second part of this study granules compacted with cold pressing in a tool-steel die at a pressure of 230 MPa into cylinder shaped green compacts with a diameter of 12.7 mm for 30 seconds by using a 10 tons hydraulic press. Zinc stearate was applied onto the walls of the die in order to take the samples out of the die easily. Compacted TiO₂/PVA composites were sintered in air at 1000°C, 1200°C, and 1400°C respectively for 4 hours. Green and final density values has been found to be higher compared to the reference samples that spray drying process is not applied.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Malzemelerin mühendislik özelliklerini belirleyen en önemli parametrelerden birisi de mikroyapısıdır. Bir çok ileri teknoloji seramikleri için düşük tane boyutuna sahip son ürün eldesi üzerine çalışılmaktadır. Düşük tane boyutunun ileri teknoloji malzemelerin mekanik, optik ve yüksek sıcaklık mühendislik özelliklerini geliştirdiği bilinmektedir. Ortalama tane boyutu 100nm'den küçük son ürün eldesi için çok farklı üretim teknikleri geliştirilmektedir. İleri seramik uygulamalarında malzeme özelliklerini geliştirmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri de üretim süreci küçük partikül boyutuna sahip tozlarla başlamaktır. Başlangıç toz tane boyutunun küçük olması son ürün tane boyutunun küçük olmasını sağlamasına rağmen üretim sürecinde farklı problemlere neden olabilir. Örneğin geleneksel seramik üretim sürecinde, başlangıç toz tane boyutu nanometre seviyelerindeki tozlarla çalışmak, kompozisyon hazırlama, şekillendirme ve hatta sinterleme sürecini olumsuz etkileyebilir. Bu olumsuz etkenlerden kurtulmanın en yaygın ve kolay yolu nano boyutlu tozların kontrollü topaklanması sağlamaktır. Böylece tozların yüzey enerjisini düşer ve üretim sürecinde karşılaşılan bir çok problem çözülür. Hem de birincil tane boyutunu korunarak son üründe küçük taneli mikroyapı eldesi sağlanabilir. Kontrollü topaklanmanın sağlanması granül oluşumuyla mümkündür ve granülleştirmenin gerçekleştirilebildiği en yaygın ve ekonomik yöntemlerden biri de püskürtmeli kurutmadır. Püskürtmeli kurutma yönteminin en önemli avantajlarından biri de üretim süreç parametreleri ile granül özelliklerinin kontrol edilebilmesidir. Ancak granülleştirilecek tozun spesifik özelliklerinin bilinmesi, toza göre optimum besleme ve kurutma parametrelerinin belirlenmesi göreceli olarak karmaşık ve uzun çalışmalar gerektiren bir süreçtir.

Bu çalışmanın amacı, başlangıç toz tane boyutu nanometre seviyelerinde olan TiO_2 tozunun püskürtmeli kurutma yöntemi ile kontrollü aglomerasyonunun optimizasyonu. Aynı zamanda kontrolü sağlanan granül morfolojisinin TiO_2 üretim sürecine ve paketlenme üzerine etkilerinin ortaya koyulmasıdır.

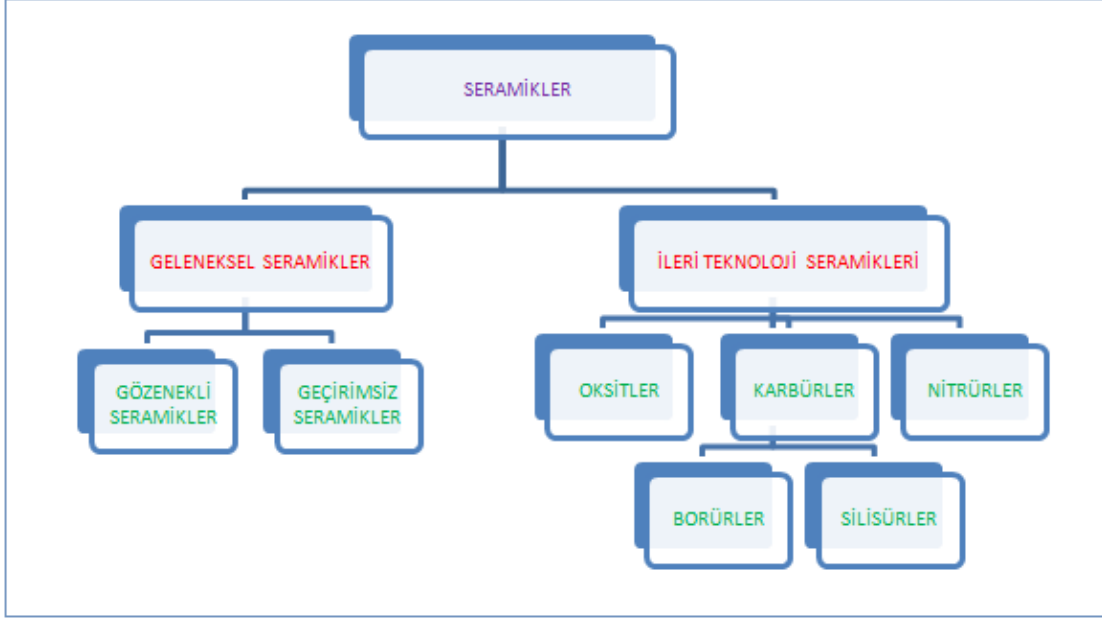
2. SERAMİK MALZEMELER

Seramik kelimesi, Yunanca, boynuz anlamına gelen “keramos” kelimesinden gelmektedir. Gelenekselleşmiş törenlerde ve şölenlerde bardak yerine kullanılan şekillendirilmiş boynuz kapların yerlerini seramik kaplara bırakmasının ardından, seramik kapların da bu adla anılmaya başlandığı ifade edilmektedir. Türkçe’ye ise Fransızca’daki söyleyiş biçimi olan seramik “ceramique” olarak yerleşmiştir. Seramik üretimi eski çağlardan beri gerçekleştirilmekte olup, bugüne kadar bulunmuş en eski seramik kalıntılarının Anadolu’da üretildiği bilinmektedir. Yapılan arkeolojik kazılarla Çatalhöyük’te bulunan seramik parçaları, seramik üretiminin milattan önce 6500 yıllarına kadar uzandığını ortaya koymuştur.

Genel olarak, metalik veya organik esaslı olmayan tüm malzemeler seramik olarak nitelenebilir (Geçkinli, E., 1991). Genelde seramikler sert, yüksek ergime sıcaklığına sahip, düşük elektrik, ısı iletkenliği ve yoğunluk ile yüksek kimyasal kararlılık ve basma dayanımı gösteren malzemeler olarak bilinirler. Seramik malzemelerin en büyük dezavantajı ise gevrek ve kırılabilir olmalarıdır (Kahriman, A., 2007).

İyonik, kovalent veya iyonik/kovalent bağlarla bağlanmış seramik malzemeler geleneksel ve ileri teknoloji seramikleri olmak üzere iki ana grupta incelenebilir. Şekil 2.1’de seramik malzemelerin sınıflandırılması yer almaktadır.

Seramikler; hammadde, üretim yöntemleri ve mikroyapı açısından farklılıklar göstermektedir. Geleneksel seramikler grubuna kilden mamul sıhhi gereçler, fayans, karo ve porselenler, tuğla ve kiremitler, elektrik izolatör malzemeleri, camlar ve çimento malzemeleri girmektedir. Geleneksel seramiklerin üretimi gerek miktar ve gerekse satış açısından önemli bir yer tutmakla beraber özellikle son çeyrek asırda, bir takım süper özelliklere sahip İleri Teknoloji Seramikleri geliştirilmiştir. Bu malzemeler için "Mühendislik Seramikleri", "ince Seramikler" ve "Teknik Seramikler" gibi tanımlamalar da kullanılmaktadır.



Şekil 2.1 : Seramik malzemelerin sınıflandırılması

2.1 Geleneksel Seramikler

Geleneksel seramikler kil, kaolen ve feldispat gibi doğal minerallerin sinterlenmesi ile elde edilirler. Bileşimlerinde değişik türde silikatlar, alüminatlar ve bunlarla beraber bazı metal oksitleri bulunabilir. Bu grupta, refrakterler, cam, tuğla, beton, çimento, kireç, aşındırıcı tozlar, sıhhi gereçler, duvar ve yer karosu gibi kaplama malzemeleri sayılabilir (Kingery, D., 1997).

Geleneksel seramiklerin başlangıç kompozisyonlarında genellikle plastikleştirici ve özlüleştirci öge olarak kil kullanılmaktadır. Beyaz seramiklerde, fayansa ve porselende kilin başlıca türü olan kaolen kullanılır. Kile kum, kuvars ve şamot gibi sertleştiriciler, camlaştırmacı feldispat ve tebeşir gibi eriticiler katılabilir. Seramik çamuru bu malzemelerin sulu olarak karıştırılmasıyla elde edilirler. Karıştırma işlemi öğütücü değirmenlerde, ısıtıcılarda, karıştırıcılarda gerçekleştirilebilir. Su fazlası olan durumlarda kurutma işlemi uygulandıktan sonra şekillendirilen parçalar sürekli veya süreksiz fırınlarda sinterlenir. Uzun yıllardır üretilen bu grup malzemeler elde edilen ürünlerin yapılarına göre gözenekli ve geçirimsiz olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Gözenekli seramiklere örnek olarak pişmiş topraklar, kalaylı fayanslar, yüksek ısıya dayanıklı refrakter ürünler ve beyaz geçirgen seramikler verilebilir. Geçirimsiz seramikler ise geçirimsizlik özelliklerini daha yüksek sıcaklıklarda

sinterlenmeleri ile oluşan camsı fazın poroziteyi doldurması sonucunda kazanırlar. Bu grup seramiklere örnek olarak sert porselenler ve sıhhi porselenler verilebilir.

2.2 İleri Teknoloji Seramikleri

İleri teknoloji seramikleri, geleneksel seramiklerden başlıca hammadde, üretim yöntemleri ve son ürünün nitelikleri ile kullanım alanları açısından farklılıklar göstermektedir. Geleneksel seramikler doğal hammaddelerden üretilirken, İleri teknolojik seramiklerin hammaddesi sentezleme yöntemiyle yapay olarak hazırlanmaktadır. Bunun nedeni, yapay hammaddelerin istenmeyen safsızlıklardan arındırılmış olarak istenilen özelliklerde üretilebilmeleridir. İleri teknolojik seramikleri, geleneksel seramiklerden ayıran en önemli özellik ise düşük partikül boyutunda tozlar kullanılarak üretilebilmeleridir. Günümüzde İleri teknolojik seramiklerin üretiminde genellikle mikron altı tozlar kullanılmakta ve böylece göreceli olarak yüksek yoğunlukta seramikler üretilmektedir. Dolayısıyla ileri teknolojik seramiklerin mekanik özellikleri geleneksel seramiklerden çok üstündür. İleri teknoloji seramikler metallerle de büyük farklılıklar göstermektedirler. Metalik bağda, elektronlar çekirdeğe kuvvetli bir biçimde bağlı değildirler. Bu yüzden, dislokasyon hareketleriyle gerçekleşen deformasyon kolay bir şekilde vuku bulur. Bu nedenle metallerde gerilme yığılmasından dolayı ortaya çıkan kırılma olayının meydana gelme olasılığı daha azdır (Akkoca, O.,1994). İleri teknoloji seramikleri ise iyonik veya kovalent bağlı malzemelerdir. Bu nedenden ötürü elektronlarının hareket kabiliyeti sınırlıdır. Genel olarak seramikler metallere nazaran daha yüksek mukavemete sahip ve hafiftirler. Isıl ve elektriksel iletkenlikleri, genleşme katsayıları, toklukları ve ısıl şok dirençleri metallerden daha düşüktür.

Günümüzde teknolojik seramiklere olan ilginin artmasının nedenleri olarak; yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaları, kimyasal kararlılıklarının yüksek olması, çok sert olmaları, oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması, sürtünme katsayılarının düşük olması ve basma mukavemetlerinin yüksek olması sayılabilir (Arcasoy, A., 1983).

İleri Teknoloji Seramikleri; oksitler ve karbürler, nitrürler, borürler, silisürler gibi birçok gruba ayrılabilir.

2.2.1 Oksitler

Bu grupta, sert ve ateşe dayanıklı malzemeler (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , BeO), dielektrikler ($BaTiO$), manyetik ferritikler (Fe_3O_4), nükleer enerji yakıtları (UO_2) sayılabilir ayrıca endüstrinin birçok kolunda kullanılan TiO_2 ise bu tezin deneysel aşamalarında başlangıç tozu olarak kullanıldığından bölüm 3'te detaylı olarak anlatılacaktır. İleri teknoloji seramikleri içinde en çok kullanılan hammadde alüminadır. Mukavemet ve ergime sıcaklığının yüksek, elektrik iletkenliğinin düşük oluşu, alüminanın; refrakterlerde, elektrik yalıtkanlarında, kesici uçlarda, ısı motorlarında, aşınmaya maruz parçalarda ve kompozit malzemelerde çok geniş kullanım alanı bulmasını sağlamaktadır.

2.2.1.1 Alümina (Al_2O_3)

Alümina; yüksek refrakterliğe, iyi bir sertliğe ve kimyasal kararlılığa sahiptir. Bununla birlikte, kırılma tokluğu ve mukavemeti nispeten düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda mukavemeti belirgin bir şekilde düşer. Isıl şok direnci zayıftır. Son yıllar içerisinde yüksek sıcaklık uygulamaları için toklaştırılmış alüminalar geliştirilmiştir (Mazzoni A.D., Aglietti E. F., 1998).

Alümina, zirkonya çökeltileri (Şahin, F.Ç., 1997) veya SiC ile (Bailey, F.P., Black, K.J.T., 1978) ile toklaştırılabilir. Alüminanın ilk ticari kullanım alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Bugün alümina özellikle yüksek sıcaklık fırınlarında geniş çapta kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik kılavuzu olarak, zırh yapımında, karmaşık elektrik devreleri için altlık olarak, tıpta implant ve protezlerde kullanılmaktadır.

2.2.1.2 Zirkonya (ZrO_2)

Zirkonya doğada başlıca; baddeleyit ve zirkon ($ZrO_2.SiO_2$) mineralleri şeklinde bulunur. ZrO_2 , diğer oksit seramikler gibi iyonik bağlı olup, saydamlık, elektrik ve ısı iletimine direnç, kimyasal kararlılık gibi üstün özelliklere sahiptir.

Zirkonya esaslı seramiklerin ileri-teknoloji malzemeler olarak kabul edilmelerinin sebepleri, ergime sıcaklıklarının yüksek olması, asidik kimyasal maddelere, curufa, cama karşı dirençlerinin yüksek olması, ergimiş metale karşı yüksek direnç göstermeleri, yüksek sertlikleri, korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olmaları, kırılma indisinin yüksek olması, elektrik iletkenliğinin düşük olması,

yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olması gibi özelliklere sahip olmaları şeklinde açıklanabilir.

Zirkonya üç kararlı faza sahiptir. 2370°C'nin üzerinde kübik faz, 2370°C-1170°C arasında tetragonal faz ve 1170°C'nin altında monoklinik faz kararlı haldedir. Tetragonal yapıdan monoklinik yapıya geçiş %6,5 mertebesinde bir hacim genişmesi ile sonuçlandığından, bu faz dönüşümü genellikle malzemede hatalara sebebiyet vermektedir. Bu durumu önlemek amacıyla zirkonyaya CaO, MgO, Y₂O₃ ve CeO₂ gibi stabilizatör oksitlerin ilavesiyle kübik yapının kararlı kılınması sağlanabilir. Bu tip malzemeler kübik stabilize zirkonya (CSZ) olarak adlandırılırlar. Yapıya katılan bu stabilizörlerin temel işlevi faz dönüşüm sıcaklığını düşürmektir, böylece kübik ve monoklinik (veya tetragonal) fazlarının karışımından oluşan malzemeler üretilebilir.

Uygun stabilizatörlerin ilavesi ile iki tip zirkonya elde edilir. Bunlardan birisi MgO ve CaO ilaveleri ile elde edilen kısmen stabilize zirkonya (PSZ), diğeri ise Y₂O₃ ve CeO₂ ilaveleri ile elde edilen tetragonal zirkonya polikristal (TZP) dir. Y₂O₃ ile tamamen stabilize edilmiş zirkonya seramikler, en tok ve en mukavemetli zirkonya seramikleridir. Tam stabilize zirkonya kübik form içerir. Sertliği ve termal şok direnci yüksektir. Bu nedenle seramik endüstrisinde aşındırıcı bir araç olarak ve de ateşe dayanıklı bir ürün olarak da kullanılabilir.

Zirkonya yüksek biyolojik uyumluluk özelliğine sahip bir malzemedir. Yapılan çalışmalarda, bölgesel veya sistemik bir yan etki bildirilmemiştir (Ichikawa, vd., 1992) (Covacci, vd., 1999). Zirkonya ilk kez ortopedik kalça eklemi protezlerin de kullanılmıştır (Chevalier, J., 2006). Bununla beraber oral implant materyali olarak da kullanılmaktadır. 1990'lı yıllarda zirkonya, diş hekimliğine endodontik postlar ve implant dayanakları olarak kullanıma girmiştir. Sonra tam seramik kron ve köprü protezlerinin yapımında alternatif bir alt yapı malzemesi olarak değerlendirilmeye başlanmıştır (Kırmalı, Ö., Özdemir A.D., 2012).

ZrO₂ oksijen sensörlerinde, yakıt hücrelerinde, 2000°C üzerinde kullanılabilen elektrikli fırınlarda, sıcak metal çekme işlemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca ZrO₂ esaslı seramikleri, üstün ısı ve elektriksel özellikleri sayesinde ileri mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Zirkonya membranlar da oldukça fazla kullanım alanına sahiptir. Zirkonya membranlar, buhar sterilizasyonu ve temizleme

proseslerinde yüksek kimyasal kararlılığa sahiptirler. Özel yüzey özellikleri nedeniyle, iyi saf su geçirgenlikleri ve filtrasyonları vardır. Katalitik reaktörlerde, yüksek sıcaklıklarda oldukça gerekli olan termal kararlılığa sahiptirler.

2.2.2 Oksit olmayan seramikler

Oksit olmayan seramikler, karbürler, nitrürler, borürler, silisürler şeklinde sınıflandırılabilir. Oksit olmayan seramikler içerisinde nitrürler ve karbürler endüstriyel bakımdan önemli bir yere sahiptir. Silisyum nitrür, alüminyum nitrür, silisyum karbür, bor karbür ve tungsten karbür gibi oksit olmayan seramikler çok geniş uygulama alanına sahiptir. Son yıllarda oksit olmayan seramiklerdeki gelişmeler, büyük ölçüde yüksek kalitede nitrür ve karbür tozların üretimine bağlıdır. Daha düşük partikül boyutlu ve daha saf hammadde elde edilebilirliği sayesinde ileri teknoloji seramikleri büyük aşama kaydetmiştir. Borür grup malzemeler ise çok sert ve aşındırıcı malzemeler olarak bilinirken silisyum nitrür esaslı malzemeler korozyona karşı yüksek bir direnç gösterir.

2.2.2.1 Karbürler

Bu grupta, silisyum karbür (SiC, ateşe dayanıklı ve aşındırıcı) ve tungsten karbür (WC, kesme takımları), bor karbür (B₄C) ve titanyum karbürler (TiC) en yaygın olarak kullanılan ve araştırmacıların ilgisini çeken karbürlerdir.

Bor karbür (B₄C), sahip olduğu yüksek sertlik ve düşük yoğunluk nedeniyle parlatma ve öğütme ortamlarındaki aşındırıcı parçalarda kullanılmaktadır. B₄C seramik parça olarak, seramik yataklarda ve tel çekme kalıplarında geniş bir kullanım alanı bulmuştur.

Bor karbür tozlar karbon ile elementel bordan doğrudan sentezlenebilir ancak bu elementlerin yüksek maliyetleri bu yöntemi cazip kılmamaktadır bu yöntem yerine yaygın olarak daha ekonomik olan karbo-termal yöntem tercih edilmektedir. Bu yöntemle hazırlanmış tozların yüzey özellikleri ve morfolojileri, sıcak presleme ve sıcak izostatik presleme için uygundur.

Silisyum karbür mükemmel oksidasyon direnci, yüksek aşınma direnci, iyi bir ısı iletkenlik, nispeten düşük ısı genleşme katsayısı ve mukavemetini yüksek sıcaklıklarda muhafaza edebilmesi gibi özellikleri nedeniyle önemli bir yapısal seramik malzemedir. Silisyum karbürün bağ yapısı, büyük oranda kovalenttir.

Farklı saflık derecelerinde, partikül boyutunda, şeklinde ve dağılımında SiC tozları hazırlamak için çeşitli yöntemler mevcuttur.

Silisyum karbür kübik veya hegzagonal kristal yapısıyla üretilebilir. Silisyum karbür esaslı seramikler sıcak preslenmiş, reaksiyon-sinterlenmiş, kimyasal olarak buhar çöktürülmüş (CVD-SiC) ve SiC-fiber kompozitleri içerir.

Silisyum karbür seramikler yüksek sıcaklık uygulamalarında silisyum nitür seramikler kadar ticari bir öneme sahip değildir ama daha düşük sıcaklıklarda aşınma uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. SiC gaz sobaları kurutucu ateşleyicilerinde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Silisyum karbürlerin en önemli uygulama alanlarından birisi ısı eşanjörleridir.

Tungsten Karbür aşınma dayanımı ve sertliği sayesinde, yüksek sıcaklık, korozyon gibi zor koşullar altında görev yapan çok sayıda makine ve parçalarında kullanılmaktadır. Delme ve Sondaj uçları, kesici takım uçları tungsten karbürün kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir.

Titanyum karbür, yüksek kimyasal dayanım, sertlik, ergime sıcaklığı ve iyi elektrik iletkenliği nedeni ile yapısal uygulamalarda büyük ilgi çekmiştir. TiC tozlar, TiO₂'nin yüksek sıcaklıklarda ve kontrol edilen atmosferde karbotermik redüksiyonile sentezlenebilir. TiC üretiminde genellikle homojen tane boyut dağılımlı ve ince taneli bir mikroyapı amaçlanmaktadır. TiC'ler günümüzde aşınmaya dayanıklı kaplaları, türbün motoru sızdırmazlık elemanı, yüksek sıcaklık ısı dönüştürücüleri, kurşun geçirmez yeleklerde ve kesici takımlarda kullanılmaktadır.

2.2.2.2 Nitrürler

1970 yılından bu yana termomekanik seramiklerin (motorların ateşleme donanım parçaları), özellikle de silisyum nitür (Si₃N₄), SiAlON ve bor nitür (BN) bileşiklerinin gelişimine tanık olunmaktadır ayrıca titanyum nitür (TiN), alüminyum nitür (AlN) yaygın olarak kullanan diğer nitürdendir.

Bor nitür, düşük reaktifliği ve birçok uygulama alanı olan inorganik bir malzemedir. Isıl, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş malzeme özelliklerine sahip olması nedeniyle yaygın uygulama alanı bulmuştur (Ertuğ, B., Addemir, O., 2003).

Karbotermik redüksiyon yöntemiyle üretilebilen hegzagonal BN beyaz renki, yapısal yönden grafitte benzeyen, zehirsiz, geçirimsiz ve kaygan bir malzemedir. Mükemmel yağlayıcılık özelliğine sahiptir. Seramik malzemeler içinde en düşük yoğunluklu olanıdır ($2,27 \text{ g/cm}^3$). Hegzagonal BN'ün birçok ergimiş metal, ergimiş curuf ve ergimiş camlar tarafından ıslatılma özelliği düşüktür. Polimer malzemelerde ısı iletimini arttırmak amacıyla kullanılır ve polimerlerin şekillendirilmesi esnasında polimerle kalıp arasında yağlayıcılık görevi yapar. Yüksek sıcaklık yağlayıcıları, oksidasyona karşı koruyucu, ergimiş metal cam ve cürufaların korozyonunu önlemede, yarı iletkenlere altlık olarak, bataryalarda ve yakıt hücrelerinde ve kozmetik sanayinde kullanım alanlarına sahiptir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında hBN'den kübik bor nitrür üretimi de yapılmaktadır. (Weimer, A.W., 1997).

Alüminyum nitrür yüksek ısı iletkenlik ve yüksek elektrik direncine sahip bir ileri teknoloji seramiğidir. Bu özellikleri AlN malzemeleri yüksek güç elektronik modülleri için ana malzeme haline getirmiştir. AlN, bu uygulamalarda BeO'in yerini almaktadır. Bununla birlikte oldukça fazla toksik etkisinin olması üretimi ve uygulamalardaki en büyük dezavantajdır. AlN'ün sıvı alüminyum içindeki korozyon direnci de mükemmeldir (Arık, H., 1996).

Alüminyum nitrür termodinamik olarak silisyum nitrürden daha karardır. Fakat rutubetle reaksiyona girme eğilimi fazla olduğundan geniş bir uygulama alanı bulamamıştır. Alüminyum nitrür ticari olarak genellikle alüminyumun doğrudan nitrürlenmesi veya alüminanın (Al_2O_3) indirgenip daha sonra nitrürlenmesi ile üretilmektedir (Arık, H., 1996).

Titanyumla aynı özelliklerde üç nitrür vardır. Bunlar TiN, ZrN ve HfN'dür. Bu nitrürlerin her üçü de yüksek ergime sıcaklığına, yüksek sertliğe ve metalik yapılarından dolayı metalik iletkenlik özelliğine sahiptir. Bununla birlikte oksitlenmeye dirençleri çok zayıftır. TiN 700°C ' ye kadar oksitlenmeye karşı dirençli iken diğer iki nitrürün oksitlenme sıcaklığı 500°C ' dir. N_2 atmosferinde kararlı olan bu nitrürlerden sadece TiN uygulama alanı bulabilmektedir. Bu nitrürler için en sık kullanılan üretim şekli elementin doğrudan nitrürlenmesidir (Kurt, T., 2002).

Silisyum oksinitrür ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) yapısal bir malzeme olarak kullanımı için yeterli araştırması yapılmamış bir refrakter malzemedir. İki ayrı teknikle elde edilmektedir. Yaygın olarak üretimi silisyum ve silisyum dioksit karışımının azot ortamında

1450°C’de reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. İkinci üretim şekli ise silisyum nitrürün (Si_3N_4) ve silisyum dioksitin yüksek sıcaklıklarda sıvı faz oluşturmaları ile elde edilmektedir. İkinci reaksiyonda karışım numune için bir miktar Al_2O_3 katılarak Al_2O_3 - SiO_2 sistemde sıvı oluşumu amaçlanmaktadır (Arık, H., 1996).

Silisyum nitrürün (Si_3N_4) en önemli özelliği yüksek sıcaklıklardaki oksidasyona direnci, düşük yoğunluğa sahip olması, yüksek sıcaklıkta sertlik ve mukavemetini korumasıdır. Bu yüzden motorlardan, yüksek sıcaklık korozyonunun görüldüğü ortamlarda, yüksek sıcaklıklarda çalışan türbin elemanlarının ve rulmanların üretiminde ve de tornalamada takım ucu olarak kullanım alanları bulunmaktadır (Kuşkonmaz, N., 1993).

Silisyum nitrür, azot seramikleri içerisinde en yaygın kullanım alanı bulan mühendislik malzemelerden birisidir. 57 yılı aşkın bir süredir üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bu malzemeyi mühendislik amaçlı uygulamalarda kullanılabilir kılan, mükemmel mekaniksel ve termal özelliklerdir. Si ve N atomları arasındaki kuvvetli kovalent bağ mevcuttur. Sert ortam şartlarına ve ağır yüklere karşı metallerin ve polimerlerin kütü sonuç verdiği sıcaklıklarda dayanıklıdır (Kuşhan, Ş.R., 2000).

Si_3N_4 ’ün bir mühendislik seramiği olarak önemi ilk defa 1957 yılında ortaya konmuştur. Mekanik ve termomekanik özelliklerinden dolayı nitrür seramikler içerisinde en fazla öneme sahip teknoloji seramiği Si_3N_4 ’dür. Üstün özelliklerinden ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda da koruyabilmesinden dolayı Si_3N_4 seramik malzemelerin kullanım alanları her geçen gün daha da artmaktadır (Arık, H.ve Süleyman, S., 1996).

SiAlON seramikleri alüminasilikatlardan hazırlanan oksinitrürdür. Bileşenleri, Si-Al-O-N sisteminin sialon olarak adlandırılan fazlarıdır. Büyük bilimsel ve teknolojik ilgi sonucu meydana gelen β -sialonlar, O^- -sialonlar, çok fazlı sialonlar, vs. gibi fazlar bu sisteme aittir. β -sialonlar, örneğin; metal işleme için kesme aletleri üretimi, ekstrüzyon makineleri (kalıplar, boru tesisatları, kılavuzlar) için matrisler ve diğer bileşenler, gaz türbinleri için motor bileşenleri gibi teknolojik uygulamalarda en önemli fazlardır (Mazzoni, A.D., Aglietti, E. F., 1998).

Silisyum nitrür ile SiAlON arasındaki ilişki bakırla pirinç arasındaki ilişkiye benzer. Saf bakır yumuşak ve mukavemeti düşürürken, %40 çinko ilavesiyle, bakır atomları

yapıda herhangi bir değişim meydana getirmeksizin çinko atomlarıyla yer değiştirdiğinde, bakıra nazaran daha sert ve mukavemetli ve daha düşük sıcaklıkta eriyen dolayısıyla daha kolay üretilebilen bir alaşım oluşur (Mazzoni, A.D., Aglietti, E. F., 1998). SiAlON seramikler yüksek sertlik, yükseltilmiş sıcaklıklarda bile yüksek dayanıklılık, iyi korozyon direncine sahip malzemelerdir.

2.3 Seramik Malzemelerin Özellikleri

Seramiklerin sahip oldukları kimyasal, mekaniksel, fiziksel, termal, elektriksel ve manyetik özellikler, onları metaller ve plastikler gibi diğer malzemelerden ayırır.

Seramikler, metaller ve plastiklerden daha fazla korozyona dirençlidir. Genel olarak seramikler; sıvılar, gazlar, alkaliler ve asitlerle reaksiyona girmezler. Seramiklerin çoğunluğu, çok yüksek ergime noktalarına sahiptir ve bazı seramikler ergime noktalarına çok yakın sıcaklıklarda kullanılabilirler.

Seramikler, oldukça sert, basma ve eğilme mukavemet değerleri yüksek malzemelerdir. Eğilme mukavemeti, seramiklerin dayanımlarının belirlenmesinde sıklıkla kullanılır. En dayanıklı seramiklerden biri olan zirkonyum dioksit, çeliğe yakın bir eğilme mukavemeti değerine sahiptir. Zirkonyalar, bu mukavemet değerlerini çok yüksek sıcaklıklarda bile korurlar. Her ne kadar, seramikler sert ve sıcaklığa dayanıklı olsalar da, bu malzemeler oldukça gevrek ve kırılğandırılar. Hızlı bir şekilde ısıtıldıklarında ve soğutulduklarında veya düşürüldüklerinde kırılabilirler.

İleri teknoloji seramiklerinin birçoğu, oksijen, karbon ve azotun metaller veya yarımetaller ile yaptığı bileşiklerdir. Dolayısıyla seramikler, metallerin çoğundan daha düşük bir yoğunluğa sahiptir. Sonuç olarak, hafif bir seramik parça, ağır bir metal parça kadar dayanıklı olabilir. Aynı zamanda seramikler yüksek bir aşınma direncine sahiptir. Bilinen en sert madde elmadır ve bunu kübik kristal formda bor nitridir. Alüminyum oksit ve silisyum karbür de oldukça sert malzemelerdir. Bu malzemeler metallerin kesilmesi, zımparalanması ve parlatılması işlemlerinde sıklıkla kullanılırlar.

Seramiklerin birçoğu yüksek ergime noktasına sahiptir ve diğer malzemelere göre mukavemetlerini yüksek sıcaklıklarda kaybetmezler. Örneğin, silisyum karbür ve silisyum nitrid gibi seramiklerin sıcaklık değişimlerine dirençleri birçok metalden daha iyidir.

Bazı seramikler elektriği iletir. Örneğin, krom dioksit elektriği birçok metal kadar iyi iletir. Silisyum karbür (SiC) gibi bazı seramikler, elektriği iyiiletmez, fakat bu tür seramikler yarı iletkenlerin yapımında kullanılırlar. Alüminyumoksit 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 elektriği iletirler.

Demir oksit içerikli seramikler; demir, nikel ve kobalt gibi manyetik malzemeler ile benzer manyetik özelliklere sahip olabilirler. Bu tür demir oksit tabanlı seramikler ferritler olarak isimlendirilir. Diğer manyetik özelliklere sahipseramikler ise nikel oksitleri, mangan ve baryumdur. Manyetik seramikler, elektrik motorlarında ve elektronik devrelerde kullanılır.

3. TİTANYUMDİOKSİT (TiO₂)

Titanya olarakta bilinen titanyumdioksit titanyumun en stabil oksit formudur. Titanyumun en önemli yükseltgenme başamağı +4, en önemli bileşığı de TiO₂'dir. Molekül ağırlığı ise 79,87 g/mol'dür. Elementel kompozisyonu 59.95% Ti ve 40.05% O içermektedir. TiO₂ sentetik olarak üretildiğı gibi doğal olarak da bulunmaktadır. Doğal olarak bulunan TiO₂ içerdiği demir, krom, vanadyum safsızlıklarına bağılı olarak kırmızı veya koyu kahverengi olarak görülmektedir. Sentetik olarak saflaştırılan TiO₂ ise beyaz renklidir (Harry G. Brittain, Gary Barbera, Joseph De Vincentis, Ann W. Newman, 1992).

TiO₂ şu anda bilinen en beyaz boya maddesidir. Titanyum beyazı adı altında boya endüstrisinde geniş çapta kullanılır (Sienko vd.,1976). Bu bileşik çok inert olan bir kaplama maddesidir. Bundan dolayı pigment olarak boya endüstrisinde ve kozmetik endüstrisinde kullanılır. Kristal titanyumdioksit oldukça kıymetli süs eşyası olarak kullanılır. Maddenin parlaklığı elmadan daha yüksektir ama sert olmadığından kolayca çizilir. TiO₂ klor akımında karbon ile indirgenirse oda sıcaklığında renksiz bir sıvı olan Titanyumtetraklorürü verir (Url-3). Madde nemden çabucak bozulduğundan sis yapmada kullanılır. Sisi meydana getiren maddenin bir oksiklorür olan TiOCl₂ olduğu düşünülmektedir (Sienko vd.,1976).

Bir yüzyılı aşkın zamandan beri endüstrinin birçok kolunda kullanılan titanyum, metal halinde düşük yoğunluk, olağan üstü dayanım ve sertlik özelliğı gösterir. Mineral biliminde bilinen 70'in üzerindeki mineraline karşın, ekonomik açıdan önemli olanları titanyum mineralleri oksit türevleridir. Titanyum minerallerinin en önemli birincil yatakları bazik kayalar, ikincil yatakları ise kıyı kumları içinde yer alır (Gültekin vd.,1993) .

3.1 Titanyumdioksitin Yapısal Özellikleri

TiO₂ üç farklı kristal yapıya sahiptir. Bunlar Anataz, Rutil ve Brokit yapılarıdır. Rutil; tetragonal sistemde kristallenir. Sertliğı 6-6,5; özgül ağırlığı 4,2-4,4 g/cm³ olan, rengi

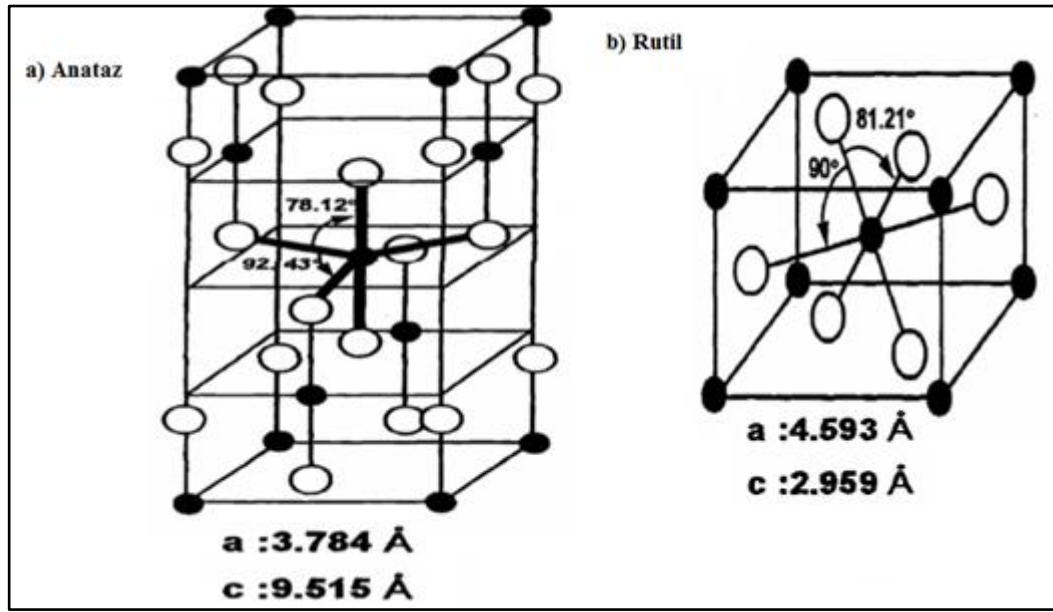
sarımsı kırmızı, siyah ve kızıl kahvedir. Rutil yüksek sıcaklıklarda kararlı olan bir fazdır, ergime sıcaklığı 1858°C'dir. Anataz daha düşük sıcaklıklarda kararlı olan bir faz yapısı olup yüksek sıcaklıklarda rutil fazına dönüşmektedir. Brokitin kristal biçimi ise ortorombiktir, kristalleri çoğunlukla levhamsıdır. Sertliği 5,5–6; özgül ağırlığı 4,14 g/cm³ tür, çok zayıf, belirsiz renk ve şeffaflıkta, açık kahverengi, koyu kahverengi, kırmızımsı kahverengi-siyahdır. Anatazda, Ti-Ti mesafeleri rutile göre daha fazladır. Bununla birlikte, anatazdaki Ti-O mesafeleri, rutile göre daha kısadır. Bu farklılıklar, anataz ve rutilin yoğunluklarına ve bant yapılarına yansımaktadır. (Dorian A. H. Hanaor, Charles C. Sorrell, 2011).

Anataz yapı düşük sıcaklıklarda baskın şekilde ortaya çıkar ve piramit yapısında kristalleşme göstermektedir. Anataz formun yoğunluğu 3,894 g/cm³, bant aralığı 3,2 eV'tur. Sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı Boyar maddeli güneş pili olarak kullanım alanı bulan bir kristal yapıdır. Anataz da rutil gibi tetragonal kristal yapısına sahiptir. Fakat her iki mineralin de kristalde simetri açıları aynı olmasına karşın ara yüzey açıları arasında bir ilişki yoktur.

Çizelge 3.1 : Anataz ve rutil fazlarının kimyasal özellikleri (Kaya, 2002)

25°C	Anataz	Rutil
ΔH_f °(kcal mol ⁻¹)	225,8	224,6
ΔG_f °(kcal mol ⁻¹)	212,6	211,4
S° (cal/deg mol)	12,03	11,93
P (g/cm ³)	3,894	4,250
E _g (eV)	3,2	3,0

Titanyumdioksit, rutil ve anataz halinde pigment olarak kullanılmaktadır. Ancak rutil, kaplama gücünün daha fazla olması, daha beyaz olması gibi özelliklerinden ötürü anataza tercih edilmektedir. TiO₂ tüketiminin çok fazla olmasına karşın doğal rutil yataklarının çok az olması ilmenitin rutile dönüştürülmesi yönündeki ilgiyi arttırmıştır. İlmenitin rutile dönüştürülmesi için, bir kısmı endüstriyel uygulamaya yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır (Girgin,1983).



Şekil 3.1 : TiO_2 'in anataz ve rutil yapısı. Siyah daireler Titanyum iyonlarını ve beyaz daireler oksijen iyonlarını gösterir (Kaya, 2002)

Genellikle anataz formundaki TiO_2 diğer TiO_2 türlerine göre daha yüksek fotoaktivite özelliği göstermektedir. Anataz formunun rutilden daha fotoaktif olmasının bir nedeni bant enerji yapılarındaki farklılıklarda yatmaktadır. Anatazın bant aralığı enerjisi 3,2eV olup 388nm ve daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Rutilin bant aralığı enerjisi 3,0eV olup 413nm ve daha düşük dalga boylarında ki ışınları absorplaması anlamına gelmektedir. Eğer TiO_2 yarıiletkeni, bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. Valans bandında oluşan bu boşluklar, fotokatalistin yüzeyinde bulunan su ile reaksiyona girerek oldukça reaktif olan hidroksil radikalini (OH) oluşturur. Hem boşluklar hem de hidroksil radikalleri çok güçlü oksidantlardır ve birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilirler. Anataz ve rutilin valans bant enerjileri, çok düşük bir seviyededir. Bu durum, hem anatazın hem de rutilin valans bantlarında oluşan boşlukların (ve hidroksil radikallerinin) yüksek oksitleme gücüne sahip olduğu anlamına gelmektedir. Rutilin iletkenlik bandı enerjisi, suyu elektrolitik olarak hidrojene indirgemek için gerekli olan potansiyele yakındır, fakat anatazın

iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektir ve bu da anatazın daha yüksek redükleme gücüne sahip olduğunu göstermektedir (Şam, 2007).

3.2 Titanyum mineralleri

Doğada çok sayıda titanyum minerali bulunmakla birlikte, bunlardan daha yaygın rastlanılanları çizelge 3.2'de topluca verilmiştir. Titanyum mineralleri içinde, kimyasal etkilere karşı yüksek dayanım özelliği gösteren başlıca mineral, anataz ve brokitle, TiO_2 polimorfları oluşturan rutildir. Bu özelliğinden, dolaylı rutili her yaştan kayaçlar içinde saptamak mümkündür (Fettijohn, 1941).

Çizelge 3.2 : Titanyum mineralleri (Blake, M. 1976).

İsim	Sembol	TiO_2 İçeriği	Kristal Sistemi
İlmenit	$FeTiO_3$	%43-59	Triklinik
Rutil	TiO_2	%96	Tetragonal
Anataz	TiO_2		Tetragonal
Brokit	TiO_2		Rombik
Titanit, Sfen	$CaTiSiO_5$	%40,8	Monoklinik

Rutil cevheri yaklaşık % 95 TiO_2 , ilmenit cevheri ise yapısındaki farklılıklara bağlı olarak % 40 - % 60 arasında TiO_2 içerir. Doğada ticari önemde rutil cevherinin çok az olmasına karşın ilmenit cevheri bol ve yaygın olarak bulunmaktadır. Rutilin hemen hemen tümü sahil kumlarından elde edilirken, ilmenit ise sahil kumlarından olduğu kadar diğer tür cevher yataklarından da elde edilmektedir. Başlıca rutil yatakları Avustralya, Hindistan ve Meksika'da, ilmenit yatakları da Avustralya, Norveç, Rusya, ABD, Kanada ve Brezilya'dadır.

3.3 Titanyumdioksitin Üretim Yöntemleri

Çesitli biçimlerde çıkartılan cevher klasik yöntemlerle zenginleştirilir. Yani; öğütme, çekimsel zenginleştirme, kostik işleme yüzey kili ve demiroksitin ayrılması, ıslak ve kuru ve/veya elektrostatik ayırma, yüzdürme, süzme, yıkama, kurutma vs. işlemleri uygulanır.

Elde edilen cevher; rutil, ilmenit ve titanyumlu manyetit minerallerinden birisidir. Bu cevherlerden de TiO_2 elde edilir. Bu işlem Sülfat yöntemi veya Klorit yöntemi ile gerçekleştirilir. Bu yöntemlerle yılda 4,5miyon tondan fazla TiO_2 üretilmektedir. Her iki yöntem öncesi cevhere uygulanan ilk işlem cevherdeki radyoaktif malzemelerin güvenlice uzaklaştırılmasıdır (Url-3).

3.3.1 Sülfat yöntemi

Sülfat yönteminde, ya %45-65 TiO₂ içeren ilmenit ya da % 70-72 lik TiO₂ 'li curuf kullanılmaktadır. Titanyumlu curuf, genellikle demiri bol ilmenitlerin elektrotermal eritilmesi ile demiri ayrıştırarak elde edilir.

a) Eldeki cevher sülfürik asitle 100°C'de çözülerek titanil sülfat ve demir sülfat açığa çıkarır. Reaksiyon aşağıdaki gibidir;



b) Sonraki basamakta, solüsyonun 15 °C'ye soğutulmasıyla çözünürlüğünü kaybeden FeSO₄ kristallenir ve filitre edilerek ayrıştırılır. Filtreden geçen sıvı ürünler 110 °C'ye ısıtılır ve Titan hidrolizle çökertilir. Reaksiyon aşağıda verilmiştir;



Hidroliz reaksiyonu sonucunda atık olarak sülfürik asit ve çökelmiş sulu TiO₂ elde edilir (Url-1).

c) Son basamakta ise TiO₂ büyük döner fırında ısıtılarak su uzaklaştırılır, Reaksiyon aşağıda verilmiştir;

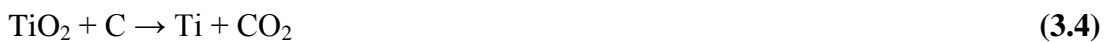


Suyun tamamen uzaklaştırıldığı sıcaklık 200-300°C aralığıdır. Ardından çekirdeklenmeyi sağlamak için katalizör ilavesiyle kristalizasyon başlatılır ve son ısıtma sıcaklığına bağlı olarak (800–850°C veya 900–930°C) anataz veya rutil elde edilir. Sülfat yönteminde sülfürik asit kullanımına bağlı olarak yüksek miktarda asidik atık meydana çıkar bu atıklar bilinçli şekilde uzaklaştırılmadığı takdirde çevrede büyük zararlara yol açar (Url-2).

3.3.2 Klorit yöntemi

Klorit yöntemin uygulanabilmesi için yüksek saflıkta cevhere veya nadir bulunan rutile ihtiyaç duyulur. Bu amaçla sentetik rutilde kullanılmaktadır. Ham malzemenin en az %70 oranında rutil içermesi gerekmektedir.

Birinci basamakta TiO₂ karbonla indirgenip ardından klorla reaksiyona sokularak TiCl₄ elde edilir.





Ardından TiCl_4 1200–1700 °C’de damıtılarak tekrar TiO_2 elde edilir. Bu proseste yan ürün olarak, önceki basamaklarda kullanılmış olan klorun büyük bir bölümü geri kazanılır (Url-1).



3.3.3 Nano TiO_2 üretimi

Yüksek saflıktaki sıvı TiCl_4 ’ün buharlaştırılıp oksijen ve nitrojenle karışması sağlanır. Fırın sıcaklığı rekasiyonunun gerçekleştiği sıcaklığa bağlı olarak 1000°C ve 2400°C arasında değişmektedir. Reaksiyonda görüldüğü üzere hidrojen gazı klor iyonlarıyla birleşerek HCl ’yi oluşturur ve TiCl_4 ise TiO_2 ’ye dönüşür.



Üretilen TiO_2 yüksek saflıkta olup yaklaşık 21nm boyutunda parçacıklar içerir. Bu yöntemle üretilen TiO_2 ’nin büyük bir bölümü fotokatalitik amaçla kullanılır. Eğer bu parçacıklardan süspansiyon oluşturulursa veya cam üzerine kaplama yapılırsa insan gözünün bu boyuttaki parçacıkları algılayamaması sayesinde transparanlık korunmuş olur. Karşılaştırma yapılacak olunursa pigment olarak kullanılan TiO_2 ’nin yaklaşık tane boyutu 300nm’dir.

3.4 Titanyumdioksit’in Kullanım Alanları

Titanyumdioksitin 20. Yüzyılın başlarında beyaz boya için pigment olarak zehirli kurşun oksitlerin yerine kullanılmasıyla endüstriyel önemi arttırmıştır. TiO_2 ’in yıllık üretimi 4,5 milyon ton’dan fazladır (Naturajan, C., Funaga N., Nogami, G., 1998).

TiO_2 şu anda bilinen en beyaz boya maddesidir (Sienko vd.,1976). Bu bileşik çok inert olan bir kaplama maddesidir. Titanyumdioksidin bazik kurşun karbonat, çinko oksit ve litopon (çinko sülfür- baryum sülfat karışımı) gibi pigmentlere tercih edilmesinin nedenleri; opak olması, kırılma indeksinin yüksek olması, fazla toz bırakmaması, kimyasal bakımdan inert olması, daha iyi dağılıma sahip olması ve toksik olmamasıdır (Girgin,1983). TiO_2 ’nin toplam üretiminin %51’i boya, %19’u plastik, %17’si kağıt endüstrilerinde olmak üzere pek çok alanda kullanılır.

Yapay yolla elde edilerek özel renk veren kimyasallardan biri olan titanyumdioksit, nanoteknolojide kullanılan başlıca maddeden biri olmakta ve sahip olduğu

kapaticılık, beyazlık, ışık yansıtıcılığı gibi nitelikleri ile yaygın bir kullanım sahasına sahiptir. Nem tutucu ve gıda renklendirici özelliği de bulunan Titanyum dioksit birçok gıda ürününü beyazlatmaktadır. Titanyum dioksitin katkı kodu E171 olarak gıda ürünlerinin üzerinde yer almaktadır. Titanyum dioksit maddesinin beyazlattığı gıda ürünleri; beyaz un, sofr tuzu, şeker, sakız, diş macunu, sabun, deterjanlar, kimyasal ilaçlar, vitaminler, şekerleme, karbonat, kabartma tozu, ve partikül halindeki gıdalardır. Ayrıca gıda ürünlerinin yanı sıra titanyumdioksit kozmetik ürünlerinde ve ilaç sektöründe de kullanılmaktadır. Güneş yağları, cilt rengini açıcı ürünler ve kalınlaştırıcılar; bütün tıbbi ilaçlar titanyumdioksit ile koruyucu ve kaplayıcı özelliği taşırlar. En yaygın kullanılan beyaz pigment olan TiO_2 çok beyaz olup, yüksek kırılma indisine ($n=2,4$) sahiptir. TiO_2 'in önemli bir diğer avantajı da; UV ışık altında renginin solmamasıdır. Kalıcı ve parçalanma özelliği bulunmayan Titanyum dioksit suda ve havada bulunan organik maddeleri karbondioksit ve suya ayırıştırma özelliğini de taşır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde ve değişik titanat pigmentleri yapımında kullanılır.

TiO_2 filmlerinin araştırmalarda ve sanayide çok sık rastlanır olmasının sebebi, dalga boyu spektrumunun çok geniş bir aralığında yüksek bir geçirgenlik değerine sahip olmasındandır. Bu özellikler TiO_2 'in opto-elektronik ve elektronik aygıtlarda yalıtkan tabaka, optik kaplamalarda antireflektif ve koruyucu tabaka, UV filtre, oksijen ve nem sensörü, organik bileşiklerin oksitlendirilmesinde fotokataliz, elektrokromatik aygıt ve yüksek hızlı hafıza cihazları olarak kullanımını uygun kılmaktadır (Zhang, S.X., 2007), (Li, W., Ni, C., 2004) ve (Chowdhury, P., Harish C., 2008).

Frank ve Bard (1977), TiO_2 tozları ile su içerisindeki siyanürü parçalayarak çevresel arıtma konusundaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın ardından, organik ve inorganik su kirlerinin arıtılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

TiO_2 'in fotokatalitik aktivite (Bir katalist varlığı ile bir foto reaksiyonun hızlandırılması) özelliğinin keşfedilmesi ile bu malzemenin kullanım alanları daha da genişlemiştir (Fujishima, A., Honda, K., 1972). Fotokataliz aktiviteler için bant aralığı enerji değeri anahtar bir özelliktir. Rutil fazın bant aralığı enerjisinin anataz fazından daha küçük olması nedeniyle rutil faz görünür ışığa karşı daha duyarlıdır, anataz faz ise daha iyi fotokatalizdir. Fotokataliz olarak TiO_2 'in başarılı

uygulamaları boya sentezli güneş pilleri, optik kaplama ve gaz sensörleri, geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin çalışmalarını harekete geçirir. TiO_2 yarıiletkeninin diğer yarıiletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitesini sınırlayan iki önemli eksikliği mevcuttur. İlk olarak, TiO_2 yarıiletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3,0-3,2 eV bant boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ($\lambda < 387$ nm) veya görünür ışık ile uyarılabilir, bu da tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkinci olarak, TiO_2 taneciklerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO_2 katalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır.

TiO_2 fotokatalistinin, UV ışığı altında, organikleri parçalayabilme özelliğinin yanı sıra bir başka özelliği de anti-bakteriyel etkisidir. Matsunaga ve arkadaşları (1985) TiO_2 -Pt katalistlerini, UV ışığı ile aktive ederek, su içerisindeki mikrobik hücreleri bir ile iki saat arasında değişen sürelerde öldürerek bu konudaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir.

Miao ve arkadaşları (2004), RF helikon magnetron sıçratma yöntemi ile tek-kristal ve polikristal anataz ve rutil TiO_2 filmler üretmişler ve filmlerin bakteriyel aktivitelerini, E.Coli hücreleri ile test etmişlerdir. Hem tek kristal hem de polikristal anataz fazının bakteriyel aktivite gösterdiği kaydedilirken, rutil fazının bakteriyel aktivite göstermediği saptanmıştır. Bu durumun, rutil fazın bant aralığı değerinin, O_2/O_2 -redüksiyonu için gerekli olan enerji potansiyelinden daha düşük olmasından kaynaklanabileceği öne sürülmüştür. Au katkılı TiO_2 ve V katkılı TiO_2 nanopartiküllerinin anti-bakteriyel etkileri B. Megaterium bakteri hücrelerine karşı test etmiş, oda ışığı koşullarında gerçekleştirilen antibakteriyel testlerde, B.Megaterium bakterisi, düşük konsantrasyonlarda TiO_2 içeren süspansiyonlar ile de öldürülebilirken, E.Coli hücrelerinin öldürülmesinde daha yüksek konsantrasyonlarda TiO_2 süspansiyonlarının gerekli olduğunu kaydedilmiştir. TiO_2 'in film olarak hazırlanması konusunda yapılan ilk çalışmalar Matthews (1986) ve Heller (1995) tarafından gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik TiO_2 'in kanser tedavilerinde de etkili olabileceği Fujishima ve arkadaşları tarafından ileri

sürülmüştür (Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000). Tümör üzerine enjekte edilen TiO₂ partiküllerinin tümörün büyümesini engellediği kaydedilmiştir.

TiO₂ yapılarının kararlı yapıda ve yüksek kırılma indisine sahip olmaları nedeniyle fotovoltaiik güneş pilleri, mikroelektronik cihazlar içindeki kapılar ve kapasitörler, elektriksel izolasyon, optiksel elementler içindeki uygulamalar için büyük potansiyeli nedeniyle geçen yüzyıllarda çok dikkat çekmiştir. TiO₂ 1850°C gibi çok yüksek erime sıcaklığına sahip olduğundan dolayı optik kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. TiO₂'in sıcaklığa duyarlı optik devrelerde kaplama malzemesi olarak kullanılmasının; yüksek sıcaklıklarda kararlı olması, görünür ve yakın görünür bölgelerde optik soğurmanın az olması ve yüksek kırılma indisine sahip olması ($\lambda=626$ nm'de $n\sim 2$) gibi birçok avantajı vardır (Gülsen, G., Nc, M.N., 2002).

Son zamanlarda yansımayı önleyici filmler (AR) fotovoltaiik devrelerde verimliliği artırdığından güneş pillerinin geliştirilmesinde en çok araştırılan konulardandır. Yansıma kayıplarını önlemek için, kaplama maddesi olarak kullanılacak madde ile kaplanacak maddenin kırılma indisleri arasında doğru bir ilişki kurulmalıdır. Kaplama materyali olarak kullanılan maddelerin kırılma indisi 1,5 ile 4 arasında değişmektedir. Doğru kalınlık ve kırılma indisine sahip tek bir kaplama malzemesi kullanılarak belirli bir dalgaboyunda yansıma kaybı sıfıra yakın bir değere düşürülebilir.

Son yıllarda TiO₂'nin kullanımını sınırlayan tüm engellerin aşılması amacıyla, katalizör yüzeyinin modifiye edilmesi (Ou, Y., Lin, J.D., Zou, H.M., Liao, D.W 2005) (Bossmann, S.H., 2001), katalizöre bir geçiş metalinin katılanması (Zang, L., Macyk, W., Lange, C., 2000) (Li, X.Z., Li, F.B., 2001), katalizöre metal iyonu aşılması (Zheng, S.K., Wang, T.M 2002) gibi yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Yüzeyin yeniden yapılandırılması ile yüzey davranışı değiştirilerek TiO₂'in fotokatalitik reaktivitesi artırılabilen ve optik özellikleri iyileştirilebilmektedir (Rajh T., Nedeljkovic J.M, 1999).

4. GRANÜLASYON VE PÜSKÜRTMELİ KURUTUCU

Nihai ürün elde edebilmek için başlangıç malzemelerine uygulanan karıştırma, şekillendirme, kurutma ve sinterleme gibi işlem basamaklarının tümüne “üretim süreci” denir. Seramik üretim sürecinde ilk aşamayı başlangıç malzemelerin seçimi oluşturur. Malzeme seçiminin ardından malzeme özelliklerine ve elde edilmek istenen son ürün özelliklerine göre üretim yöntemleri seçilir.

İleri teknoloji seramiklerin üretiminde, geleneksel seramiklerin üretimine kıyasla daha saf, daha düşük tane boyutuna sahip başlangıç tozları kullanılır. Üretim süreci esnasında düşük tane boyutlu tozların yüksek yüzey enerjileri nedeniyle meydana getirebileceği problemler ile karşılaşılması için, tozların birincil tane boyutu arttırılmadan yüzey enerjilerinin düşürülebileceği granülasyon işlemi uygulanabilir.

Granülasyon, tozların birbirleri arasında bağ oluşturarak kontrollü aglomerasyonunun sağlanmasıdır. Toz taneleri arasındaki bağ kuvveti bağlayıcı ilavesiyle arttırılabilir. Granülasyon sayesinde başlangıç tozlarının preslenme kabiliyetleri ve akışkanlıkları artarken preslenen peletin yüksek paketlenme yoğunluğuna sahip olması sağlanır ve oluşabilecek pelet hataları azaltılabilir (Michael D., 2002). Ayrıca granülasyon ile üretim verimliliğinin artması ve şekillendirme sürecinin hızlanması sağlanabilir. Granüllerin üretilmesinde yaygın olarak puskurtmeli kurutma tekniği kullanılmaktadır (Lukasiewicz, S., 1991).

Püskürtmeli kurutma, beslemenin sıcak kurutma ortamına püskürtülmesiyle sıvı halden granül haline dönüştürülmesi işlemidir. Besleme süspansiyon, emülsiyon veya solüsyon halinde olabilirken, elde edilen ürün partikül veya granül halindedir. Ürünün formu beslemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile kurutucunun dizaynına ve operasyon şartlarına bağlıdır (Cook, Edward M., 1991).

Püskürtmeli kurutucular, katı ile sıvının karıştırıldığı akışkanların ayrılmasında, mekanik yolla suyu giderilemeyen hamur kıvamında, ısıya duyarlı ve ince taneli partikül içeren, diğer seyreltik şartlarda kurutulduğunda topaklaşan ve katılaşan

çözeltilerin kurutulmasında kullanılır. Püskürtmeli kurutucularda sıcak olan kurutma bölgesinde sıcak gaz ile katı yüzeyi arasındaki temas süresi kısadır. Bu sürenin kısa olması ısıya duyarlı olan malzemelerle çalışılmasına da olanak sağlar. Katı partikül yüzeyinde oluşan sıvı tabakası da katıyı yüksek sıcaklıktan korur ve yüksek sıcaklıklarda çalışılmasına olanak sağlar.

Endüstrideki kurutucu tiplerinden çok küçük bir kısmı pompalanabilen akışkanı besleme olarak alıp, ürün olarak kuru partikül verir. Püskürtmeli kurutucular ise, kurutucunun kapasitesi ve ürünün ısıya karşı hassasiyetinden bağımsız, belli bir boyutta ve nem içeriğinde granüller elde edilen tek kurutucu tipidir. Eczacılıktan madencilğe geniş bir kullanım alanına sahip olması ve saatte 1-2 kilogramdan 100 tona kadar çalışılabilen besleme hızı nedeniyle püskürtmeli kurutucular günümüzde en yaygın kullanılan kurutucu tipi olmuştur. Püskürtmeli kurutma süreci ile elde edilen granüllerin kalitesi kurutucu boyutuna bağlı değildir. Püskürtmeli kurutma işlemi sürekli ve tam otomatik kontrole uygundur ayrıca tepki süresi hızlıdır. Püskürtmeli kurutma hem ısıya duyarlı hem de ısıl direnci olan malzemelere uygulanabilir. Geniş bir aralıkta kurutucu dizaynı mevcuttur. Uygun dizayna göre gerekli ürün spesifikasyonları sağlanabilir.

Bütün bu avantajların yanında püskürtmeli kurutucuların bazı dezavantajları da vardır. Püskürtmeli kurutucular yüksek montaj maliyetine sahiptirler. Endüstrideki diğer kurutuculara göre fiziksel olarak daha geniştirler. Bu da püskürtmeli kurutucuların fabrikasyonunu zorlaştırır. Kurutucular tek başlarına ele alındığında püskürtmeli kurutucular yüksek verimli değildirler. Ayrıca boşaltım gazıyla enerji kaybı fazladır.

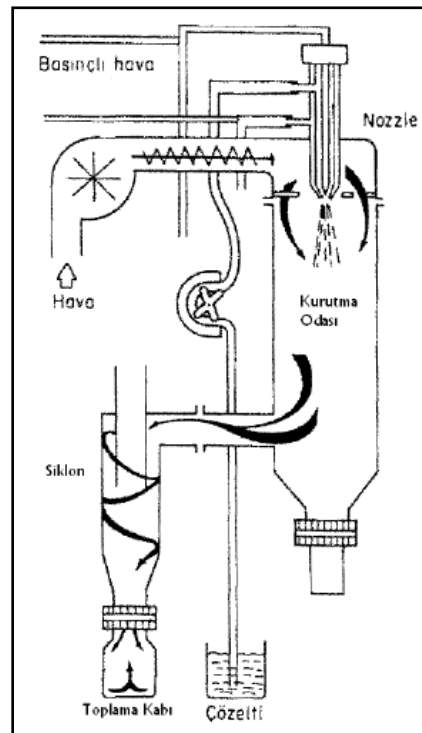
Püskürtmeli kurutucularda süreç dört basamakta yürür:

1. Püskürtücüye giren beslemenin çok ufak parçalara ayrılması (atomizasyon)
2. Püskürtülen besleme ve hava teması
3. Püskürtülen beslemenin kuruması
4. Kurutulmuş ürünün havadan ayrılması

Atomizasyondan sonra püskürtülen numunenin homojenliği ve yüksek hızda nemin buharlaşması; paralel akımlı sistemlerde kuru ürünün sıcaklığının hazneyi terk eden

havanın çıkış sıcaklığından düşük olmasına imkan sağlar. Böylece ürün yüksek sıcaklıkla karşı karşıya kalmaz, havada ayrılırken herhangi bir ısı kaybı olmaz.

Kurutma işlemi sırasında çözelti atomizerler tarafından sıcak gazın üzerine küçük damlacıklar oluşturacak şekilde püskürtülür. Çözelti çemberin üst tarafından radyal olarak sıcak gazda ilerler. Nem hızlıca damlacıklardan buharlaşarak ayrılır. Soğuyan gaz çıkış fanları yardımıyla silindirik bölgenin altından dışına boşaltılır. Gaz boşaltılmadan önce siklon ayırıcıdan geçerek katıdan kalan parçaların dışarı atılması önlenir. Katı parçalar ise fanla siklonlara gönderilir. Şekil 4.1’de örnek bir püskürtmeli kurutucu gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Püskürtmeli kurutucu sistemi

4.1 Beslemenin Püskürtücü İçinde Atomizasyonu

Atomizasyonun gerçekleşmesi ve atomize olmuş beslemenin havayla teması püskürtmeli kurutma işleminin karakteristik özellikleridir. Atomizörün seçimi ve uygun şartlarda çalıştırılması en iyi kalitede ve ekonomik ürün sağlamak açısından çok önemlidir. Atomizasyonun gerçekleştiği basamak, istenen özelliklere sahip kuru ürünü elde edebilmek için optimum buharlaştırma koşullarını sağlamalıdır.

Püskürtücü olarak rotary atomizerler ve nozullar kullanılmaktadır. Tek bir nozuldaki besleme kapasitesi tek bir döner atomizer besleme kapasitesinden daha düşüktür (Perry R.,H., Gren D.,W., 1999).

4.1.1 Atomizör seçimi

Atomizör seçimi beslemenin özelliklerine ve kuru ürünün istenilen özelliklerine bağlıdır. Tüm atomizör tiplerinde, sıvı atomizasyonu için gerekli enerji arttıkça sprej içindeki damla boyutu küçülür. Gerekli enerji sabit tutulup besleme hızı arttırılırsa sprej içindeki damla boyutu büyür. Beslemenin viskozitesi ve yüzey gerilimi büyükse, aynı enerjiyle daha büyük damlalar elde edilebilir.

Daha küçük ve orta boyutta parçacık eldesi için döner atomizör kullanılırken daha büyük, kaba parçacıklı ürün için nozul atomizör tercih edilir.

Püskürtmeli kurutucularda gaz ve çözelti akışı aynı yönlü, zıt yönlü ve karışık olarak gerçekleşebilir. Tüm durumlarda havanın hareketi, hızı ve buharlaşmayı belirler. Hazne dizaynı ve havanın konumu aşağıdaki hususlara göre belirlenir:

- İstenilen granül boyutu ve boyut dağılımı
- İstenilen granül şekli
- Kuru granülün karşı karşıya geleceği sıcaklık

Eğer ince partiküllü ürün isteniyorsa fakat kurutma işlemi boyunca ürün sıcaklığının sabit kalması gerekiyorsa paralel akışlı döner atomizörlü püskürtmeli kurutucu seçilir.



Şekil 4.2 : Atomizör

4.2 Kuruma Modeli

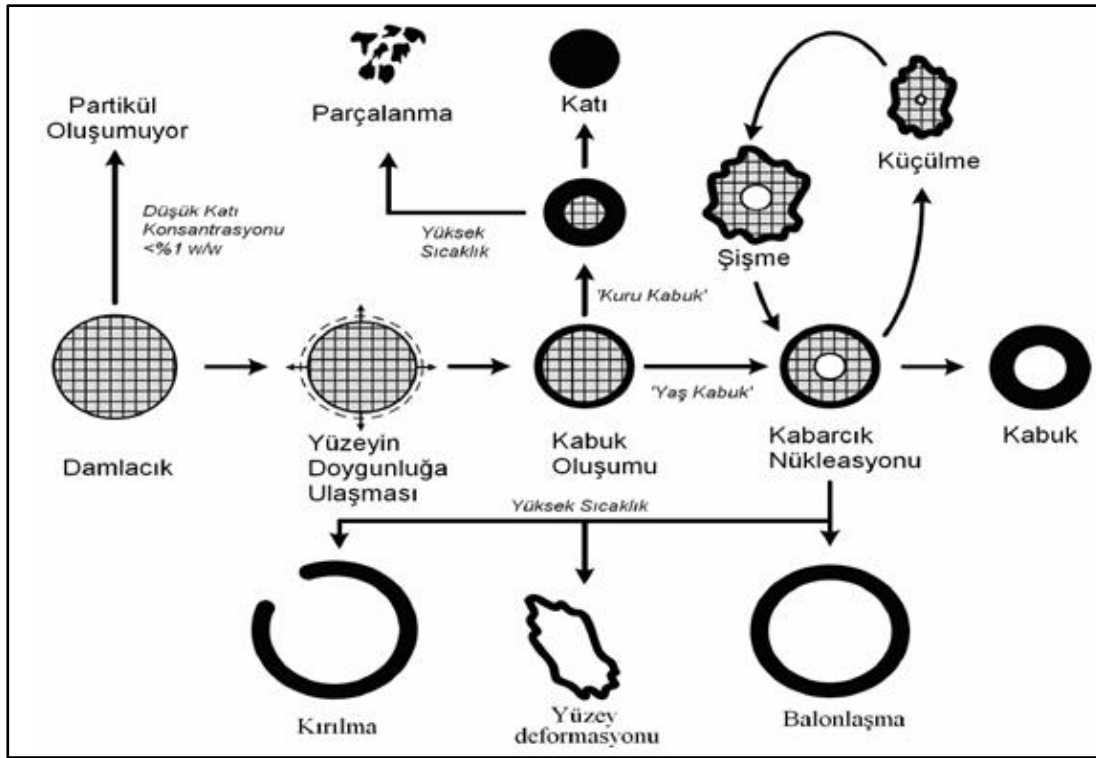
Çözelti çok küçük damlacıklar halinde kurutucuya gönderilir. Bu damlacıklar sıcak hava ile temas ettiğinde damlacık yüzeyinde doymuş buhar filmi oluşur ve buharlaşma başlar. Buharlaşma iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada damlacığın içinde, yüzeydeki nem kaybını karşılayacak kadar nem bulunur. Dolayısıyla buharlaşma devam ederken yüzeydeki doymuşluk şartlarını korumak amacıyla nem damlacığın içinden yüzeye doğru yayınır olur. Bu esnada buharlaşma hızı sabittir. Bu aşama buharlaşmanın ilk basamağı olarak bilinir.

İlk aşamadan sonra damlacığın içindeki nem, yüzeydeki nem kaybını karşılayamaz duruma gelir. Bundan dolayı damlacığın yüzeyinde bir kabuk oluşmaya başlar. Kabuğun kalınlığı zamanla artar ve sıvının buharlaşma hızı düşmeye başlar. Kabuk oluşumundan sonra her madde kendine özgü buharlaşma karakteristiğine göre farklı şekilde kurur. Örneğin bazı maddeler küresel şekilde, bazıları ise büzülerek kurur. Bazıları da oluşan kabuğun patlaması yolu ile kurur. Bu olay şu şekilde izah edilebilir: Kabuk oluşumundan sonra dışarıdaki sıcak havanın etkisiyle kabuktan damlanın içine ısı transferi gerçekleşir. Damla içinde basınç artar ve bu basınç oluşan kabuğu parçalar. İçerideki sıvı kısım hava ile temas ederek tekrar kabuk oluşur ve kuruma sağlanmış olur (Perry R.,H., Gren D.,W., 1999).

Son yıllarda literatürde püskürtmeli kurutma ile ilgili oldukça yoğun çalışmalar yapılmasına ve operasyonun iyi bilinir olmasına rağmen kurutulmuş ürünlerin fiziksel özelliklerinin tahmini için sistematik bir çalışma göze çarpmamaktadır. Kurutucu işletme şartları ile partiküllerin atomizasyonu ve kurutulması arasındaki ilişkiyi net olarak ifade etmek, gerek kurutma prosesi hidrodinamiğinin karmaşıklığı gerekse kurutulmuş ürünlerin homojen olmayışı veya partiküllerin birbirine yapışması nedeniyle matematiksel olarak ifadesini zorlaştırmaktadır (Kwapinska ve Zbicinski., 2005).

Walton ve Mumford (1999a,1999b), püskürtme ile kurutulmuş farklı türde toz ürünler üzerine yaptıkları kapsamlı araştırmalarında, elde edilen ürünlerin fiziksel yapılarından yola çıkarak, ürünleri 'kabuk şeklinde', 'aglomere olmuş' ve 'kristal yapıda' olmak üzere üç kategoriye ayırdıklarını ifade etmişlerdir. Kabuk şeklinde oluşan granüllerin genellikle küresel yapıda şekillendiği, bir kısmının ise yüzeysel bozukluklar ve kırılmalar ile şekillendiğini ifade etmişlerdir. Aglomere olmuş granüller genellikle gözenekli ve dolu küreler halinde iken kabuk şeklinde oluşan

püskürtmeli kurutulmuş granüller içlerinde hava boşlukları içermektedir. Granül morfolojisi üzerine yapılan benzer çalışmalar da kabuk şeklinde kuruyan granüllerde, kurutma sıcaklığının artması ile içi boş granül sayısının ve boşluk hacminin arttığını göstermektedir (Greenwald 1981; Walton ve Mumford 1999a,1999b). Handscomb'e (2007, 2008) göre granül morfolojisi kabuk oluşumuna bağlıdır. Damlacık yüzeyinden suyun buharlaşması ile granül yüzeyi doygunluğa ulaştığında nem yüzeyde kalıyorsa 'yaş kabuk', nem granüllerin içlerine doğru hareket ediyorsa 'kuru kabuk' oluşumu gözlenir. Damlacığın kuruması sırasında, tamamen maddenin yapısına göre farklılık gösteren bu kabuk oluşum biçimlerine göre, kuruyan ürünün morfolojisi iki farklı yol izlemektedir (Şekil 4.3). Kabuğun kuru oluşması durumunda devam eden kuruma, partikülün küçülmesi ve katı granülün oluşması ile sonuçlanırken, kabuğun yaş olması granülün boş olmasına, yüksek sıcaklıklarda ise deforme olmasına sebep olmaktadır.



Şekil 4.3 : Çözünmüş katı içeren damlacıkların kurutulması sırasında oluşan farklı partikül morfolojilerinin şematik gösterimi (Özdemir E., 2009).

4.2.1 Kurutma işlemleri için sistem değişkenleri

Püskürtmeli kurutma sürecinde besleme reolojisi ve süreç parametreleri (besleme hızı, hava akış hızı, kurutma sıcaklığı) granül morfolojisini etkileyen önemli parametrelerdir. Granülleştirilmek istenilen malzemeye özel optimum süreç parametrelerinin belirlenmesi gerekir.

Besleme Özellikleri;

Beslemenin viskozitesi arttırılırsa, beslemedeki katı yüzdesi arttırılırsa ya da besleme sıcaklığı düşürülürse düzensiz bir atomizasyon gerçekleşir. Yüzey gerilimin operasyona önemli bir etkisi yoktur. Beslemedeki katı miktarı artarsa buharlaşma karakteristikleri bundan etkilenir ve oluşan partiküllerin yoğunluğu artar.

Malzemeye ve ürüne özel besleme kompozisyonları hazırlanırken süreç sonunda elde edilecek granül özelliklerinin yanı sıra sürecin maliyeti de hesaba kalmır. Katı/sıvı oranı yüksek besleme kompozisyonları ile çalışmak teoride maliyeti düşürürken, katı oranının artmasıyla beslemenin viskozitesindeki artış süreç esnasında, üretimin durmasına neden olacak kadar ciddi sorunlara neden olabilir. Besleme kompozisyonundaki katı/sıvı oranı düşük olduğunda, püskürtmeli kurutucu sürecinde suyun damla yüzeyine doğru hareketi nedeniyle içi boş granüller oluşur. Damla yüzeyinde oluşan katı filmin geçirgenliğinin düşük olduğu durumlarda, su buharı damla dışına çıkamaz ve damlanın şişmesine neden olur, dolayısıyla damla şişer. Her iki durumun sonucunda da granül şeklinde bozulma meydana gelir, kırılmış ve parçalanmış granüller gözlemlenir.

Besleme Hızı;

Besleme hızının arttırılması daha düzensiz ve kaba damlacıklar ve nemli ürün elde edilmesine neden olur. Yani ürün kalitesi düşük olur.

Hava Akış Hızı;

Hava akış hızı arttırılırsa bu durumda temas süresi azalır ve bu şartlarda kuruyan partikülün içindeki nem yüzdesi yüksek kalır. Akış hızı düşürülürse elde edilen ürünün nem yüzdesi daha düşük olur.

Kurutma Sıcaklıkları;

Giriş sıcaklıkları yükseltirse kurutucunun buharlaştırma kapasitesi artar ve elde edilen partiküllerin yoğunluğu azalır ve daha gözenekli bir yapıya sahip olurlar.

Çıkış sıcaklığının yükseltilmesi ürünün nem içeriğinin daha düşük olmasına yol açar. Çıkış sıcaklığının düşürülmesi ise kurutmanın eksik ya da hiç olmamasına yol açar; bu nedenle dikkatle seçilecek bir çıkış sıcaklığı aralığında çalışılmalıdır.

Genel olarak kurutma işlemini ele aldığımızda uygun bir kurutma için; etkili kurutucu kullanılmalı, az enerji ile çok miktarda kurutma sağlanmalı, işlem hızla tamamlanmalı, kurutulan madde kurutucudan kolaylıkla ayrılabilmesi ve süreç ekonomik olmalı.

5. ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ

İleri teknoloji malzemelerin şekillendirilmesinde birçok yöntemden yararlanılır. Kullanılacak şekillendirme yönteminin seçiminde, üretilecek parçanın boyutları, miktarı ve fiziksel özellikleri göz önüne alınır. Diğer taraftan, şekillendirme sürecine bağlı olarak başlangıç tozları, çeşitli katkı maddelerinin eklenmesi ile hazırlanır.

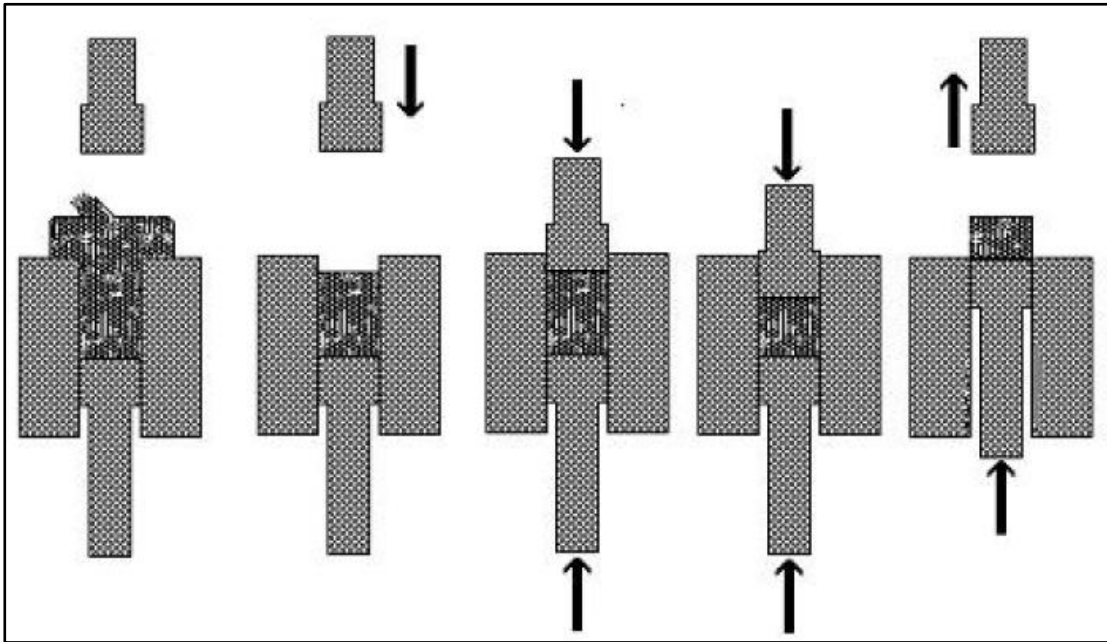
Üretilmek istenen parçalar çeşitli şekilde biçimlendirilebilmektedir. Bunlardan bazıları; slip ve şerit döküm, kuru ve sıcak presleme, soğuk ve sıcak izostatik presleme, ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplamadır. Kusursuz bir ürün için üniform olarak tozların hazırlanması gereklidir. Şekillendirme prosesine bağlı olarak tozlara bir takım katkı maddeleri ilave edilir; bu katkı maddeleri bağlayıcılar (seramik tozları bağlamak için), plastikleştiriciler (kıvamlaştırarak kolay şekil vermek için), deflokülanlar (çekmeyi azaltan malzeme), sürfaktanlar (yüzey gerilimini ve topaklanmayı azaltan malzemeler) ve yağlayıcı malzemeler olarak sayılabilir (Toplan, H.Ö., 2006). Bağlayıcılar tozları bir arada tutarak kolay şekil almayı ve malzemenin yaş mukavemet kazanmasını sağlar ayrıca malzemenin, kurutma ve sinterleme prosesi esnasında şeklinin bozulmamasına ve dağılmamasına yardımcı olur (Yılmaz, Ş. 2007). Su, organikler (PVA : polivinilalkol), reçineler (fenolik reçine v.b), alkaliler (cam suyu: Na_2SiO_3 , v.b), inorganikler (kil v.b) kullanılan bağlayıcılara örnekler olarak sayılabilir.

Şekillendirme yöntemleri türlerine göre üç temel grupta sınıflandırılır. Bu gruplar; kuru şekillendirme, yaş şekillendirme (slip döküm) ve yarı yaş şekillendirmedir. Kuru presleme, soğuk izostatik presleme ve sıcak izostatik presleme en çok kullanılan kuru şekillendirme yöntemleridir. Presleme, enjeksiyon, şerit döküm (Doktor Blade), ekstrüzyon, otomatik tornalar, yarı otomatik tornalar ve el tornasında çevirme yarı yaş şekillendirme yöntemleridir.

5.1 Kuru Presleme

Bu yöntemde seramik tozları uygun bir bağlayıcı ve yağlayıcı ile karıştırılarak, metal bir kalıp içerisinde tek veya çift eksenli yük altında kuru olarak sıkıştırılır (Şekil2.4). Bu yöntemde toz boyutunun dağılımı önem taşır. Yöntem plaka gibi parçalar üretiminde uygundur. Geleneksel seramiklerden yer ve duvar kaplamaları ile refrakterlerin büyük bir çoğunluğu, ileri teknoloji seramiklerinden elektronik seramikleri bu yöntemle üretilir.

Şekil 5.1’de kuru preslemenin kademe kademe uygulanışı gösterilmektedir. İlk aşamada genellikle bağlayıcı ilavesi yapılmış olan toz metal kalıp içerisine boşaltılır. Daha sonra kalıp alt piston sabit olmak şartıyla tek eksenli olarak üst piston tarafından sıkıştırılarak toz partikülleri sıkıştırılır. Sıkışan toz partikülleri alt piston tarafından itilerek kalıp dışına çıkartılır ve kuru pres numunesi üretimi tamamlanır (Yılmaz, S., 2007 ; Güner, Y.,1987 ; Yaralı, Y. vd.,2004).

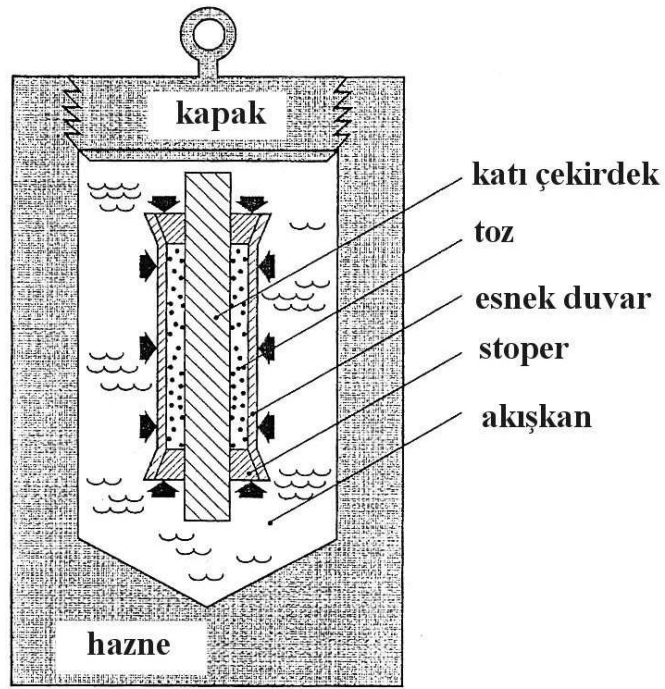


Şekil 5.1 :Kuru presleme yöntemi ile şekillendirme (Geçkinli, E., 1991).

5.2 Soğuk İzostatik Presleme

Tozun sıkıştırılması için kalıpta yoğunlaştırma baskın bir yöntem olmasına rağmen başka yaklaşımlar da vardır. Oyuklar veya büyük uzunluk/çap oranlarını içeren kompleks şekiller için soğuk izostatik presleme yüksek yoğunluk elde etmek amacıyla uygulanabilen bir tekniktir.

Soğuk izostatik presleme, sıvının basınç iletim sistemi, Pascal kanununa göre çalışmaktadır ve buna göre sıvı, uygulanan basıncı numuneye homojen olarak iletmektedir. Metal, plastik, kompozit ya da seramik tozların esnek, sızdırmaz bir kap içerisine yerleştirilmesinin ardından oda sıcaklığında sıvıyla dolu basınçlı kaba daldırılarak şekillendirilmesi sağlanır. Kuru preslemeye kıyasla çeşitli avantaj ve dezavantajları vardır; Kıyasla çok daha yüksek yaş yoğunluk elde edilebilir, düşük sıkıştırılma faktörlü tozların, yeterince yüksek yoğunlukta olabilmelerini sağlar, kalıp duvarı yağlayıcıları ile kirlenme olasılığını ortadan kaldırır, bağlayıcılara gerek bırakmadan katı ön formu oluşturur.



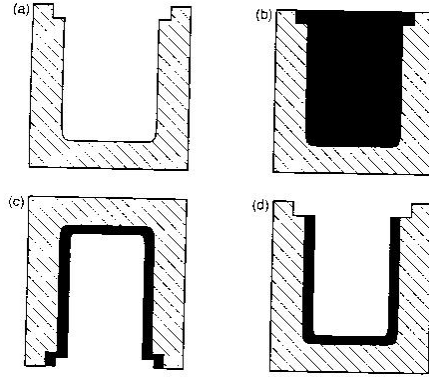
Şekil 5.2: Tüp şeklinde bir parça üretimi için soğuk izostatik preslemenin şematik gösterimi (Geçkinli, E, 1991).

5.3 Yaş Şekillendirme (Slip Döküm)

Döküm yöntemi genellikle plastik şekillendirmeye ve diğer yöntemlerle üretilmeyen karmaşık şekilli ve büyük hacimli ürünlerin eldesin de tercih edilir. Bu yöntem, simetrik olmayan tabakalar, bazı özel ateş tuğlaları, sofrta takımları ve lavabo, klozet, küvet gibi sağlık gereçlerinin şekillendirilmesinde ve ileri teknoloji seramiklerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Döküm metodu ile şekillendirilecek ürünün biçimine bağlı olarak içi boş ve içi dolu döküm olmak üzere iki metot kullanılır. Boş dökümde kalıp içerisine çamur dökülür ve istenilen et kalınlığına ulaştığında fazla çamur boşaltılır. Dolu dökümde ise daha

önceden hazırlanmış kalıplar için yeterli miktarda çamur konularak şekillendirme yapılır.



Şekil 5.3 : Döküm yöntemi ile şekillendirme (Geçkinli, E, 1991).

Dökümde kullanılan kalıplar gözenekli yapıda ve su emme yeteneğine sahip alçı kalıplardır. Bununla birlikte poroz yapıda başka malzemeler kullanılmaktadır. Genellikle alçı kalıplar % 40-50 porozite içerir ve por boyutu 1-5 µm arasında değişir. Alçı kalıbın içine doldurulan döküm çamurunun suyu, oluşan kapiler kuvvetle kalıp tarafından emilir. Emilen su ile birlikte hammadde tanecikleri kalıbın yüzeyine doğru hareket eder. Suyun çekilmesiyle birlikte partiküller yüzey gerilimi kuvvetleriyle sınıksı bir şekilde yüzeye yapışır. Sulu çamurun, istenilen et kalınlığına ulaşınca kadar kalıp içinde belli bir süre bekletilmesi gerekmektedir. Döküm süresi ince dökümde birkaç dakika iken kalın porselen dökümünde 1 saate kadar değişebilir. İnce partikül boyutuna sahip yoğun refrakterlerin üretiminde ise döküm süresi 30 cm kalınlık alabilmesi için birkaç hafta olabilir.

Döküm yöntemi ile seramiklerin şekillendirilmesinde en önemli aşama, şekillendirilmede kullanılan döküm çamurunun hazırlanmasıdır. Döküm çamuru, plastik olan kil, kaolen, plastik olmayan kuvars, feldispat gibi hammaddelerden oluşur. Bu çamurlar katı madde yüzdesi yüksek, düşük viskoziteli kararlı hale getirilmiş karışımlardır.

Döküm çamurları, kalıp içerisinde kolaylıkla yayılabilmeli, belli reolojik parametrelere sahip olmalıdır. Dökme işleminden sonra üründe çok hızlı bir et kalınlığına ulaşma, kuru çekmenin az olması ve mukavemetin yüksek olması istenir.

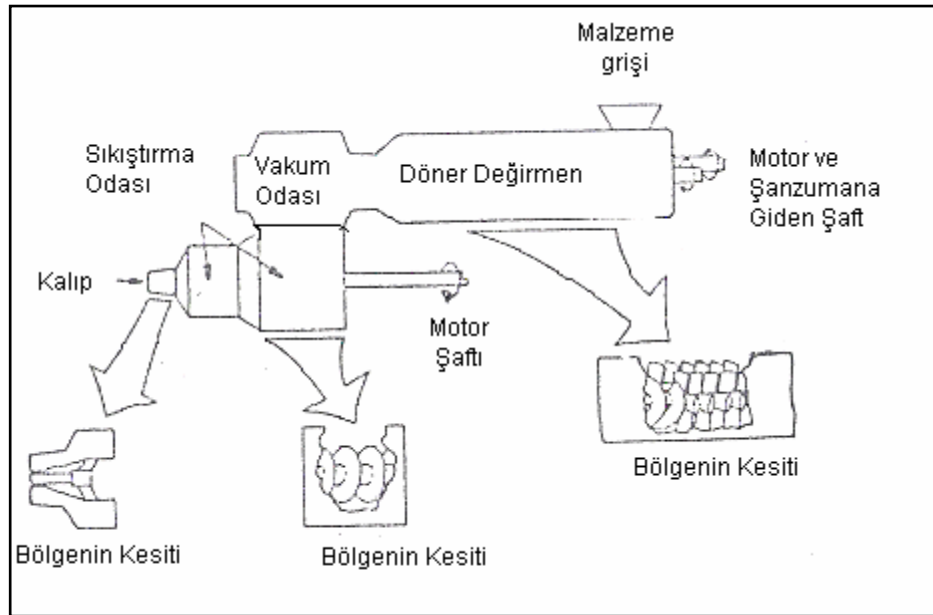
Çamur döküm esnasında kalıp yüzeyinde oluşan tabakanın sağlamlaşması filtrasyon prosesi ile meydana gelir. Kalıp içerisinde kapiler emme ile sıvının taşınımı kalıp içindeki artık sıvıya ve sıvı taşınım derinliğine bağlıdır. Kalıptan birkaç kez döküm

alındıktan sonra sıvı taşınım hızı sınırlanır ve kalıp suyu çekmez hale gelir. Yüksek yoğunlukta kristalin seramiklerin üretiminde çok iyi defloküle edilmiş çamurlardan yoğun döküm elde edebilmek için döküm hızının düşük olması istenir.

5.4 Ekstrüzyon

Borular, çubuklar, filmler, şeritler ve benzeri geometrik kesitli ürünlerin eldesinde yaygın olarak kullanılan bir şekillendirme yöntemidir. Genel olarak polimer ve seramik esaslı malzemeler için tercih edilir. Kalıp tasarımı ve kurutma metodu önemli teknik noktalar. Ürünlerde uzunluk sınırlaması yoktur ve sürekli üretim mümkündür (Akkoca, O., 1994).

Seramik tozları genellikle yeterli plastisiteyi sağlamak amacıyla %25-30 mertebesinde organik bağlayıcı ile karıştırılır ve rutubet kontrol edilerek arzu edilen boyutlarda ekstrüzyona tabi tutulur (Geçkinli, E, 1991).



Şekil 5.4 : Ekstrüzyon sisteminin şematik olarak gösterimi (Geçkinli, E, 1991).

Ekstrüzyon metoduyla şekillendirmede, çamurun kalıp boşluğundan geçerek sıkıştırılması prensibiyle şekillendirme yapılır. Bu işlemde, seramik çamur silindire beslenir ve döner bir burguyla istenen şekli sürekli oluşturmak üzere biçimlendirilmiş bir delikten dışarı basılır. Üretilmek istenen parça, kalıbı terk ettikten sonra boyutsal kararlılığı sağlamak için soğutulur. Soğutmada hava ya da su kullanılır. Şekil 5.5'te yerli ve doğal oksit esaslı hammaddeler kullanılarak geliştirilen karışımların, ekstrüzyonla şekillendirilmesi ve sinterlenmesi sonucu elde

edilen bal peteği filtreler gösterilmiştir. Tp, tuğla, fayans gibi sabit kesite sahip ürünlerin üretimi için uygulanmakta olan bir metoddur.



şekil 5.5 : Bal peteği filtreler

6. SERAMİKLERİN SİNERLENME DAVRANIŞI

Sinterleme, paketlenmiş tanelerin yüksek sıcaklıklarda difüzyon ve/veya malzeme taşınımıyla birbirlerine bağlanarak monolitik bir yapı oluşturulması olarak tanımlanmaktadır. Sinterlemenin sağlanabilmesi için iki önemli koşul gerekmektedir. Bunlardan ilki; atomların difüzyon hızlarının yüksek olması, ikincisi ise sistemin serbest enerjisini düşürmek için sinterleme esnasında oluşan tane sınırlarının enerjilerinin düşük olmasıdır.

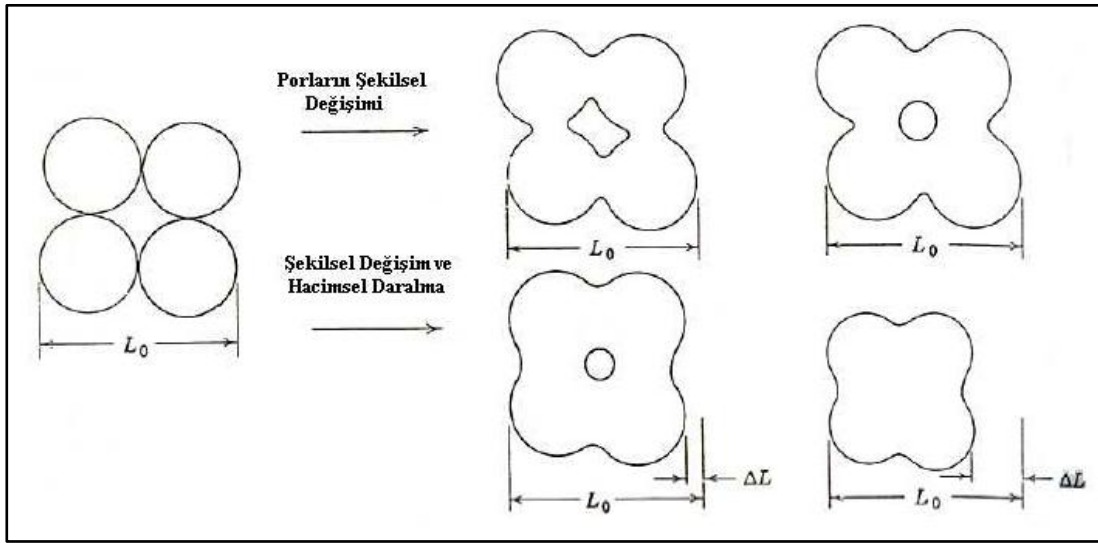
Şekillendirme sırasında uygulanan basınç yardımı ile başlangıç tozları yeniden düzenlendiğinden porozite miktarı bir miktar azalır. Ancak, malzeme henüz maksimum yoğunluğa ulaşmamıştır. Partiküller arasında boşluklar mevcuttur. Yaş ürün malzemenin cinsine, tane boyutuna ve şekillendirme prosesine bağlı olarak %25-60 mertebesinde porozite içerir. Mukavemet, saydamlık, ısıl iletkenlik gibi özellikler için yapıdaki mevcut porozitenin elimine edilmesi gerekir.

Sinterleme esnasında, sıcaklık artışı ile beraber malzeme içerisinde mevcut olan nokta hatalarının sayısında artış meydana gelir bu sayede difüzyon hızlanır. Birbiri ile temas halinde olan taneler arasında özellikle yüzeyden, karşılıklı atom difüzyonu sonucu boyun oluşumu gerçekleşir. Boyun oluşumunun ardından taneler birleşir. Böylece, porozite miktarı azalır ve yoğunlaşma sağlanır. Bu sırada porların şekilleri de küreleşir. İdeal bir sinterleme sonunda porozite tamamen ortadan kalkar ve malzeme kompakt bir kütle haline gelir. Şekil 6.1'de, sinterleme sırasında tozların birbirine kenetlenmesi ve porozite miktarı ile por morfolojisinin değişimi görülmektedir.

İlk aşamada birbirine temas eden taneler boyun oluşturur. Oluşan boyunun çapının tane çapına oranı $1/5$ 'tir. İkinci aşamada malzemenin yoğunluğu teorik yoğunluğun %90-95'ine ulaşır. Bu aşamada gözenekler hala birbirleri ile bağıntılıdır. Eğer tane büyümesi yoksa gözenek miktarının azalması zamanla doğru orantılıdır. Son aşama taneler arasında kapalı olarak kalan gözeneklerin tane sınırlarından difüzyon yolu ile uzaklaştırılmasıdır. Bu süreç oldukça yavaştır. Bu nedenle klasik sinterlemede %100

teorik yoğunluğa ulaşmak zordur. Eğer sinterlemede hızlı tane büyümesi görülürse gözenekler tane içerisinde kalabilir. Bu durumda malzemeyi gözeneklerden arındırmak hemen hemen imkansızdır (Geçkinli, E., 1991).

Sinterleme sırasında; bünye pekişir, yoğunlaşma meydana gelir ve mukavemet artar, küçülme meydana gelir, porların şekli değişir, küçülür veya tamamen kaybolur, ortalama tane boyutu büyür ve birden fazla oksitten meydana gelen sistemlerde yeni fazlar oluşabilir.



Şekil 6.1 : Seramik malzemelerde sinterlenmesi esnasındaki boyun oluşumu (Geçkinli, E.1991).

Sinterleme sürecini hammaddenin nitelikleri, safsızlık veya katkı maddeleri, şekillendirme koşulları, sinterleme süresi, sinterleme sıcaklığı, sinterleme atmosferi olmak üzere bir çok parametre etkiler. Sinterleme sıcaklığının ve süresinin atmasıyla beraber nihai ürün yoğunluğu, limit değerine doğru yaklaşır, ulaşılan yoğunluk sıcaklıkla beraber yükselir. Son ürünün boyut küçülme hızı geçen süreyle birlikte azalır. Sinterleme hızı ise sıcaklıkla beraber artar (Yılmaz, S., 2007).

6.1 Sinterleme Sıcaklığı

Farklı bileşimler farklı sıcaklıklarda sinterlenir. Örneğin porselen seramik malzemeler, 1200-1450°C arasında sinterlenebilirken SiAlON seramikleri kompozisyonuna bağlı olarak 1400-1800°C sıcaklık aralığında sinterlenebilir.

Tek bir malzemeden oluşan tek bileşenli sistemlerde sinterleme sıcaklığı malzemenin ergime sıcaklığının yaklaşık 0,8 katıdır. Çok bileşenli sistemlerde ise ergime sıcaklığı, bileşimdeki en düşük ergime sıcaklığına sahip malzemenin ergime sıcaklığının

hemen altındadır. Tamman sıcaklığı, ilk sinterlemenin başladığı sıcaklıktır. Tamman sıcaklığında atomlar harekete geçer ve difüzyon başlar. Kristal yapıda bozunmanın meydana gelmesiyle beraber ilk sıvılaşma da tamman sıcaklığında başlar.

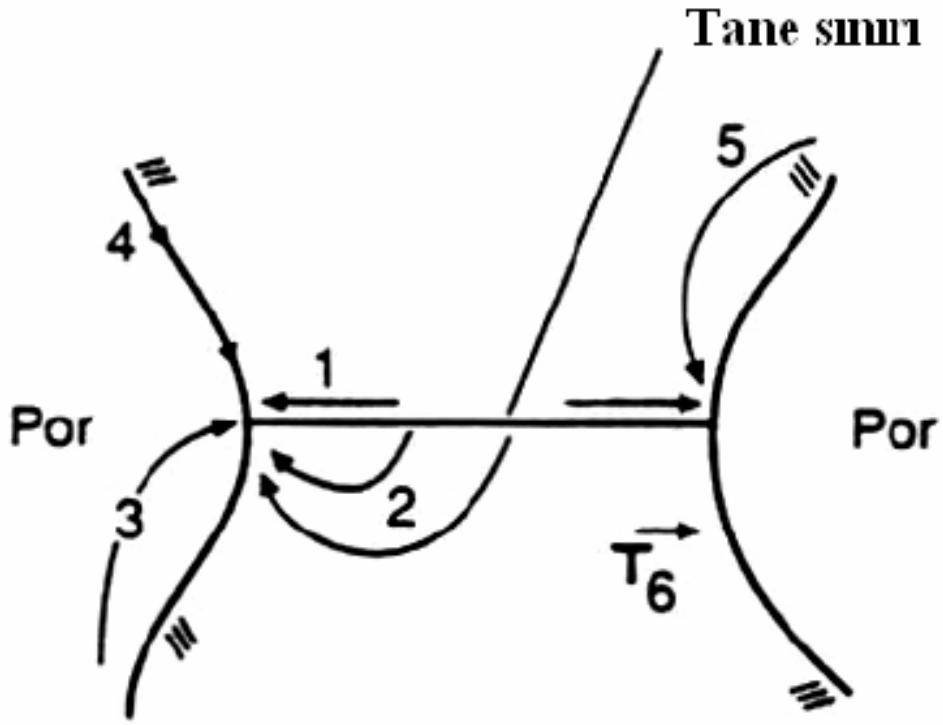
Sinterleme, tamman sıcaklığı ile başlar ve sinterleme sıcaklığı bu noktanın üzerinde seçilmelidir. Örneğin alüminanın (Al_2O_3) ergime sıcaklığı $2050^{\circ}C$, tamman sıcaklığı $1086^{\circ}C$ ve sinterleme sıcaklığı da $1400^{\circ}C$ ' dir (Toplan, H.Ö., 2006).

6.2 Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme mekanizmaları tamamen malzemenin taşınımına bağlıdır. Başlıca atomların yayılması (yüzeysel ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Sinterlemeyi sağlayan itici güç serbest yüzey enerjisindeki azalmadır. Sinterleme esnasında yoğunlaşmanın sağlanması malzeme cinsine göre farklı sinterleme türleri ile gerçekleşir. Seramik malzemelerin sinterlenmesinde uygulanan başlıca sinterleme metodları aşağıda açıklanmıştır.

6.2.1 Katı hal sinterlemesi

Katı hal sinterlemesi, yayınıma ile malzeme taşınımını içerir. Bu süreç için gerekli itici güç, boyun bölgesi ile tozun yüzeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. Atomların yayılması ile atom boşluklarının yayılması zıt yöndedir. Boyun bölgesi, atom boşlukları için kaynak ve tozların yüzeyleri de göç bölgesidir (şekil 6.2) (Yılmaz, Ş., 2007). Yüzey alanındaki azalma ve dolayısıyla yüzey serbest enerjisindeki düşüş, yoğunlaşma ile sonuçlanan serbest enerji değişimini meydana getirir. Bu aynı zamanda, yeni fakat daha düşük enerjili katı-katı ara yüzeyinin oluşumu ile birlikte meydana gelir. Malzeme transferi, kavisli bir yüzeyin iki tarafındaki basınç ve enerji farklılığından meydana gelir. Tane boyutu ve kavis çapı küçüldükçe, bu etkiler daha kuvvetlenir. Bu da, seramik teknolojisinin niye ince tane kullanımına dayandığını açıklayan bir olgudur (Geçkinli, E., 1991 ; Yılmaz, S., 2007). Katı hal sinterlemesinde alternatif akım yolları çizelge 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.2 : Katı hal sinterlemesinde alternatif akım yolları (Yılmaz, Ş., 2007).

Çizelge 6.1 : Katı hal sinterlemesinde alternatif akım yolları (Yılmaz, Ş., 2007).

Mekanizma	Akım Yolu	Malzeme Kaynağı	Hedef	Açıklama
1	Tane Sınırı Difüzyonu	Tane Sınırı	Boyun	Yoğunlaşma Var
2	Kütle Difüzyonu	Tane Sınırı	Boyun	Yoğunlaşma Var
3	Buharlaşma Yoğunlaşma	Yüzey	Boyun	Yoğunlaşma Yok
4	Yüzey Difüzyonu	Yüzey	Boyun	Yoğunlaşma Yok
5	Kütle Difüzyonu	Yüzey	Boyun	Yoğunlaşma Yok
6	Kütle Difüzyonu	Dislokasyon	Boyun	Yoğunlaşma Yok

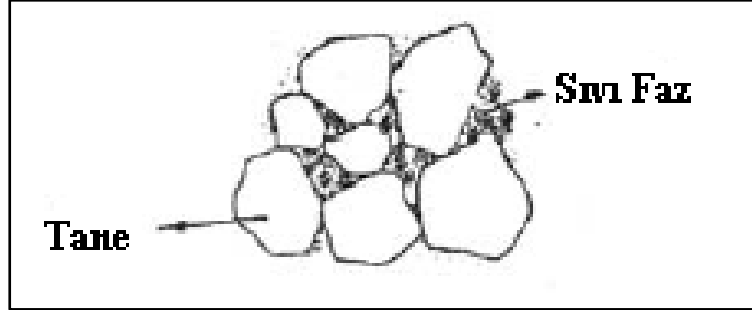
6.2.2 Sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz sinterlenmesi sinterleme sıcaklığında fazlardan en az biri sıvı halde ise gerçekleşir. Bu durum özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterlenmesinde görülür. Sıvı faz katı haldeki tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda 1000psi'ye varan yüksek kapiler basınç meydana gelir. İnce tozlarda, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleme kolaylaşır. Sıvı faz sinterlemesi bir çok sistem için geniş ölçüde uygulanır. Genelde sıvı fazın miktarı minimum tutulur ve %20'yi geçmez. Sıvı fazın ıslatma açısı sinterlemeye etki eden önemli bir parametre olup, bu proste ıslatma açısının mümkün olduğu kadar küçük olması

gerekir. Sıvı faz sinterlemesinde tozlar düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenebilir. Sıvı faz sinterlemesi ile üretilen malzemeler düşük sıcaklıkta kullanılabilirler. Örneğin elektronik seramiklerin üretimi için uygun bir yöntemdir.

Sıvı faz sinterlemesi, düşük sıcaklıklarda cam faz oluşturan malzemelerle teşvik edilen veya gerçekleştirilen sinterleme mekanizmasıdır. Sinterleme sıcaklığında meydana gelen yüksek viskoziteli sıvı faz bünyede bir bağlayıcı görevi görür (Şekil 6.3). İyi bir pişirme ve sinterleme için sıvı fazın viskozite ve miktarının bünyede deformasyon meydana getirmeden yeterli süre içinde sinterlenmeyi sağlayabilmesi gerekir. Sıvı fazın ıslatma açısı önemli bir parametredir ve mümkün olduğu kadar düşük olması gerekir.

Sıvı faz sinterlemesinin oluşabilmesi için; sıvı faz oluşturması için ilave edilen malzemenin ergime sıcaklığı sinterlenecek malzemeden daha düşük olmalıdır. İlave edilen malzeme, sinterlenecek malzeme ana yüzeyini ıslatabilmelidir. Ayrıca, ilave edilen malzeme, katı tane ile reaksiyona girip, çözelti oluşturabilmelidir. Sıvı faz ile sinterlemede, katı fazın sıvı içerisinde bir miktar çözünürlüğü vardır. Bu sürecin bir başka yönü de, çözültiden çökelen yeni katı faz ile yoğunlukta artış sağlanmasıdır.

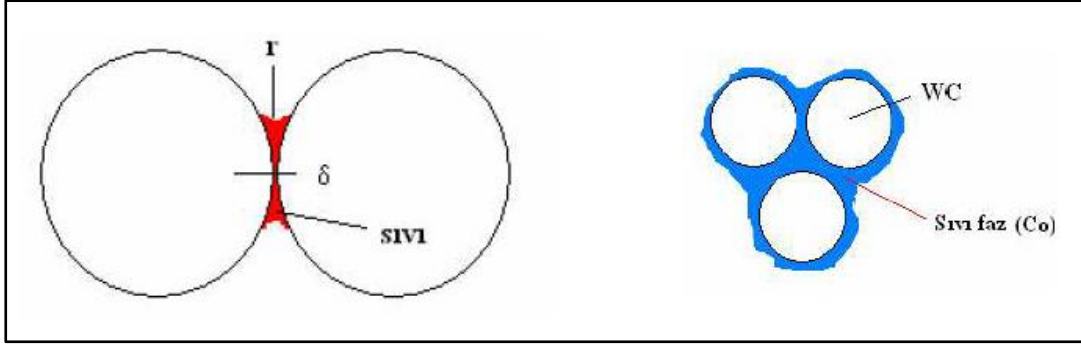


Şekil 6.3 : Sıvı faz ile sinterlemede tane ve sıvı faz görünümü (Yılmaz, Ş., 2007).

6.2.3 Reaktif sıvı sinterlemesi

Ergime sıcaklıkları yüksek olan seramik malzemelerin veya oksitlerin sinterlenmelerini kolaylaştırmak amacıyla ilave edilen ve düşük sıcaklıkta ergiyen reaktif bir malzeme ile yapılan sinterleme işlemidir. Sıvı faz sinterlenmesi ile benzerdir. Fakat sıvı ya bileşimini değiştirir ya da ayrışarak kaybolur. Bu işlem sinterleme sıcaklığında, katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarda çözünebildiği sistemlere uygulanabilir. Örnek olarak sermetler, bağlanmış karbürler, ($MgO + \%2 Al_2O_3 +$ alkali toprak silikatları) verilebilir. Bu işlemde, sıvı fazdaki negatif eğrilik

yarıçapı, katı tozlara kıyasla negatif basınç oluşturur ve tozları bir arada tutar. Bu arada δ bölgesinde oluşan basma kuvvetleri sıvı içerisinde katının çözünürlüğünü artırır (Şekil 6.4). Böylece tozlar arasındaki malzeme çözünerek birbirine kenetlenir (Yılmaz, Ş., 2007 ;Geçkinli, E.,1991).



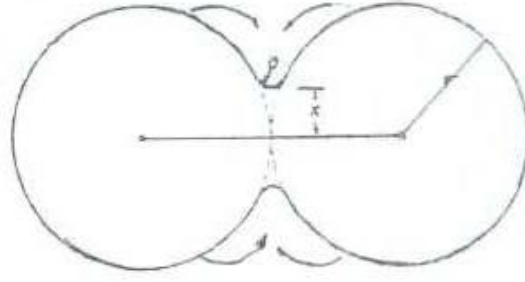
Şekil 6.4 : Reaktif sıvı sinterlemesinin teorik gösterimi (Yılmaz, Ş., 2007).

Örneğin, WC'ün ergime sıcaklığı 2775°C ' dir ve sinterlenmesi için çok yüksek sıcaklıklara çıkılması gereklidir. Bu yüzden WC' ün sinterlenmesi için genellikle %1-5 arasında kobalt ilave edilir. Kobalt ilavesiyle reaktif sıvı sinterlemesi gerçekleşir (Yılmaz, Ş., 2007).

6.2.4 Buhar fazı sinterlemesi

Buhar fazı sinterlenmesi sadece birkaç sistemde önem taşır. Bu sürecin itici gücü, yüzey eğriliği nedeniyle buhar basıncında meydana gelen farktır. Tozların yüzeyi, pozitif eğrilik yarıçapına sahip olup buhar basıncı yüksektir. Diğer taraftan, iki tozun birbirine temas ettiği boyun bölgesinde eğrilik çapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür. Böylece yüksek buhar basıncından yani yüzeyden düşük buhar basıncına yani boyuna malzeme taşınımı olur. Böylece, porların morfolojisi değişebilirken yoğunlaşma sağlanmaz (Şekil 6.5) (Geçkinli, E. 1991).

Malzeme Transferi



Şekil 6.5 : Buhar fazı sinterlenmesinin teorik gösterimi (Geçkinli, E 1991).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar, kullanım koşulları ve temel deneysel parametreler açıklanmıştır.

7.1 Toz Karıştırma

Bu çalışmada %99 saflıkta ticari TiO_2 tozları kullanılmıştır. Karıştırma işlemi, 10 gr TiO_2 tozu, önceden içerisinde PVA çözülen saf su ortamında, 1/2,5 toz/bilye oranı kullanılarak, polimer kap içerisinde zirkonya bilyelerle Fritsch marka gezegen tipi değirmende, 1 saat süreyle 300 devir/dk hızla gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sürecinde kullanılan Fritsch marka gezegen tipi değirmenin fotoğrafı şekil 7.1’de yer almaktadır. Hazırlanan beslemelerin kompozisyonel içerikleri çizelge 8.2’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Karıştırma sonrası elde edilen çamur, bekletilmeden püskürtmeli kurutucuya beslenmiştir.



Şekil 7.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegen tipi değirmen.

7.2 Granülasyon

Karıştırma sonrası elde edilen farklı kompozisyonlardaki çamurlar, Büchi™ marka Mini Spray Dryer (B290) püskürtmeli kurutucu kullanılarak granüle edilmiştir. Şekil 7.2’de deneysel çalışmalarda kullanılmış olan püskürtmeli kurutucu ile akışkan malzemedeki nemi toplayan “Dehumidifier (B296)” cihaz görülmektedir. Püskürtmeli kurutma sürecinde uygulanan parametreler yapılan literatür araştırmaları sonucu belirlenmiştir. Besleme oranı %15, aspiratör oranı %100, giriş sıcaklığı 200°C ve çıkış sıcaklığı 110°C olarak seçilen cihaz parametreleri tüm deneylerde sabit tutulmuştur.



Şekil 7.2 : Deneysel çalışmalarda kullanılan püskürtmeli kurutucu.

7.3 Şekillendirme

Püskürtmeli kurutma işlemi sonrasında elde edilen granüller, tek eksenli 10 tonluk MSE uni-action hidrolik pres ile, 12,8 mm çapında paslanmaz çelik kalıp kullanılarak 230MPa basınç altında şekillendirilmiştir. Preslemede kullanılan kalıplar, numunelerin kalıptan kolayca çıkarılabilmesi için çinkostearat ile yağlanmıştır. Şekil 7.3’de kullanılan tek eksenli hidrolik pres gösterilmektedir.



Şekil 7.3 : Deneysel çalışmalarda kullanılan hidrolik pres.

7.4 Ön Sinterleme ve Sinterleme

Tozların hazırlanışında bağlayıcı malzeme kullanıldığından, numunelere sinterleme öncesinde bağlayıcı giderme adımı uygulanmıştır. Hazırlanan tüm numuneler bağlayıcı giderme amaçlı kullanılan Protherm markalı fırında (şekil 7.4) 400°C’de 1 saat bekletilerek PVA’nın ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bağlayıcı giderme rejiminde ısıtma/soğutma hızı 5°C/dk olarak belirlenmiştir.

Kompozitlerin sinterlenmesi basınçsız sinterleme metodu ile gerçekleştirilmiştir. Şekillendirme sonrası elde edilen peletlerin sinterleme esnasında birbiriyle etkileşmelerini önlemek amacıyla birbirlerine temas etmeyecek şekilde refrakter seramik altlık üzerine yerleştirilmiştir. Peletler Carbolite™ marka basınçsız sinterleme fırınında 1000, 1200 ve 1400°C tepe sıcaklıklarında sinterlenmiştir. Sinterleme esnasında 10 °C/dak hızla sinterleme sıcaklığına çıkılarak, bu sıcaklıkta 4 saat süreyle beklenmiş ve 10 °C/dak hızla oda sıcaklığına inilmiştir. Şekil 7.5’te deneysel çalışmalarda sinterleme işlemi için kullanılan fırın görülmektedir.



Şekil 7.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan bağlayıcı giderme fırını.



Şekil 7.5 : Deneysel çalışmalarda kullanılan sinterleme fırını.

7.5 Karakterizasyon

7.5.1 Partikül boyut, boyut dağılımı ve zeta potansiyeli ölçümü

Nano boyutlu TiO_2 başlangıç tozlarının partikül boyut, boyut dağılımı ve zeta potansiyeli analizleri Microtrac Nano-flexTM markalı cihaz (şekil 7.6) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler saf su ortamında yapılmıştır. Hazırlanan numuneler aglomerasyonların dağıtılması amacıyla ultrasonik banyoda bekletilmiştir.



Şekil 7.6 : Partikül boyut, boyut dağılımı ve zeta potansiyeli ölçümü cihazı.

7.5.2 Yüzey alanı ölçümü

Ticari TiO_2 tozun birincil partikül boyutunun tespiti için yüzey alanı, spesifik yüzey alanı ölçme cihazı (BET, QuantachromeTM Autosorb) kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 7.7’de yüzey alanı ölçümlerinin gerçekleştirildiği cihaz görülmektedir BET analizi öncesinde 200°C sıcaklıkta 2 saat süreyle ticari tozların nemleri vakum altında uzaklaştırılmıştır. Ardından adsorbe edici azot (N_2) gazı kullanılarak ticari tozların BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Bütün tozların küresel şekle ve aynı tane boyutuna sahip oldukları varsayılarak, spesifik yüzey alanlarından ortalama tane boyutları formül 7.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d = 6/S.P$$

(7.1)

d = küresel bir tanenin ortalama çapı (ortalama tane boyutu)

S = tozun spesifik yüzey alanı (m^2/g)

ρ = tozun teorik yoğunluğu (g/cm^3)



Şekil 7.7 : Yüzey alanı ölçüm cihazı

7.5.3 Faz analizi

Başlangıç tozu 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. Bragg kanununa göre işleyen bu sistemde, açı sapmalarına ve dolayısıyla hatalı sonuçlara engel olmak için numune yüzeyinin düzgün olmasına dikkat edilmiştir. Ölçümler hassas bir şekilde kesilen numunelerin ara kesitlerinden gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD paternleri JSPDS kartları ile karşılaştırılarak faz analizleri yapılmıştır. Şekil 7.8’de Bruker D8 Advance marka X-ışınları difraktometresi görülmektedir.



Şekil 7.8 : Deneysel çalışmalarda kullanılan X-Işınları difraktometresi.

7.5.4 Yoğunluk ölçümü

Başlangıç tozunun ve granüllerin gerçek yoğunlukları şekil 7.9'da görülen Micrometric's™ marka, Accupyc2-1340 modelli gaz piknometresi yardımıyla ölçülmüştür.



Şekil 7.9 : Deneysel çalışmalarda kullanılan gaz piknometresi

Preslenmiş numunelerin ham yoğunlukları, hacimsel boyutlarının kumpas yardımıyla ölçülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları ise, Arşimet prensibi ile ölçülmüştür. Kuru ağırlıkları (W1) alınan numuneler yüzeylerindeki gözeneklerin içinde kalan havanın uzaklaştırılması için yaklaşık 4 saat kaynatıldıktan sonra, askıdaki ağırlıkları (W2) ve sıvı sızdırılmış haldeki ağırlıkları (W3) ölçülerek aşağıdaki eşitliğe göre yığınsal yoğunluk hesaplamaları yapılmıştır. Eşitlik 7.2'de ki ρ_{su} terimi suyun özkütlesidir ve hesaplamalarda $1g/cm^3$ olarak alınmıştır. Şekil 7.10'da yoğunluk ölçümlerinin yapıldığı Precisa-XB220A marka hassas terazi ve kullanılan aparatlar görülmektedir.

$$\text{Sinter yoğunluk} = (W1 \times \rho_{su}) / (W3 - W2) \quad (7.2)$$

Ayrıca bu deney sonuçları yardımı ile numunelerin % porozite değerleri eşitlik 7.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

B = Porozite

d1 = Bulunan Yoğunluk

d2 = Teorik Yoğunluk

$$\%B = 100 - [(d1 \times 100) / (d2)] \quad (7.3)$$



Şekil 7.10 : Deneysel çalışmalarda kullanılan hassas terazi.

7.5.5 Mikroyapı analizi

Çalışmada kullanılan başlangıç tozlarının ve püskürtmeli kurutuma yöntemi ile hazırlanan granüllerin taramalı elektron mikroskop çalışmaları şekil 7.11’de görülen (SEM) Jeol-JSM-T330 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Altlık üzerine karbon bant ile sabitlenen numuneler yalıtkan olduğundan altın kaplanmıştır. Mikroyapı analizleri sonucu numunelerin ikincil elektron görüntüleri elde edilmiştir.

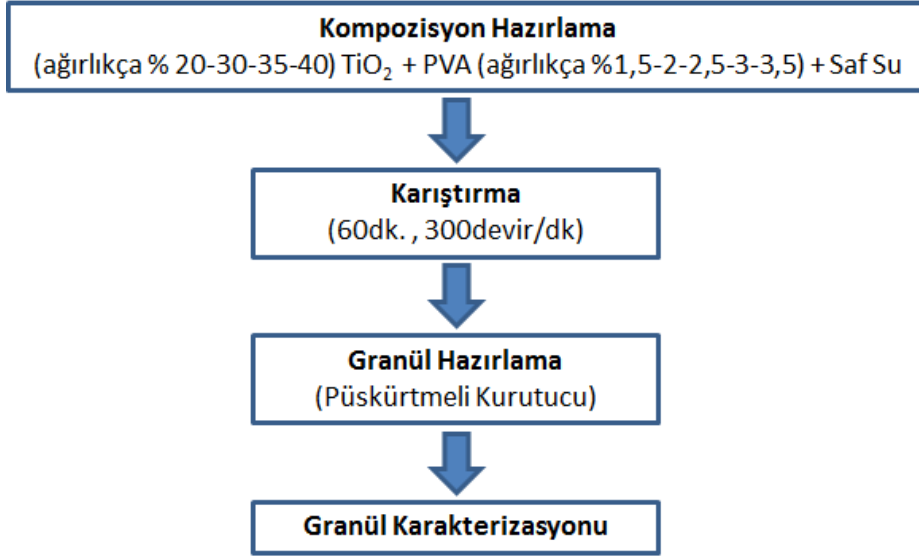


Şekil 7.11 : Deneysel çalışmalarda kullanılan taramalı elektron mikroskobu.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

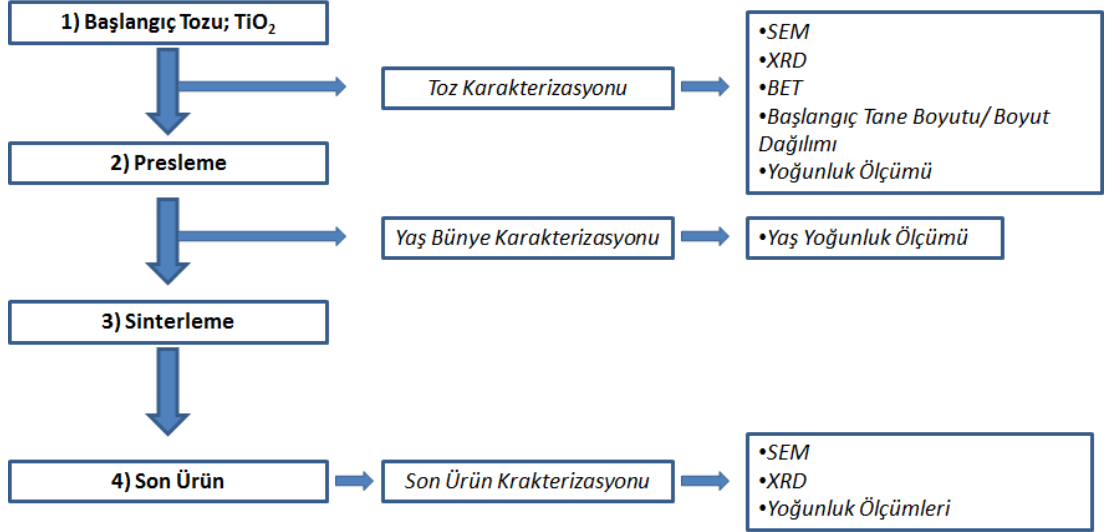
TiO₂ başlangıç tozlarının üretim sürecindeki presleme ve sinterleme aşamalarında meydana gelen sorunların çözümü için püskürtmeli kurutma yöntemi ile TiO₂ tozlarının granülasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı besleme kompozisyonlarının püskürtmeli kurutma sürecine ve bu süreç sonrası elde edilen granül özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

Bu amaçla, ilk olarak deneysel çalışmalarda kullanılacak ticari TiO₂ başlangıç tozlarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından %20, 30, 35 ve 40 katı oranı, ve %1,5-2-2,5-3-3,5 PVA katkısı içeren besleme kompozisyonları tasarlanmıştır. Belirlenen kompozisyonlardaki çamurlar gezegen değirmende 300devir/dk hız ile bir saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Püskürtmeli kurutucu yöntemi ile granülleştirme süreç parametreleri (besleme oranı %15, aspiratör oranı %100, kurutma giriş sıcaklığı 200°C ve çıkış sıcaklığı 100°C) tüm deneylerde sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen granüllerin SEM görüntüleri incelenerek morfolojileri karşılaştırılmış ve besleme kompozisyonunun nano TiO₂ tozu ile üretilen granül özellikleri üzerine etkileri tartışılmıştır. Bölüm 8.1 için gerçekleştirilen deneysel çalışmaların akım şeması şekil 8.1'de şematik olarak gösterilmektedir.

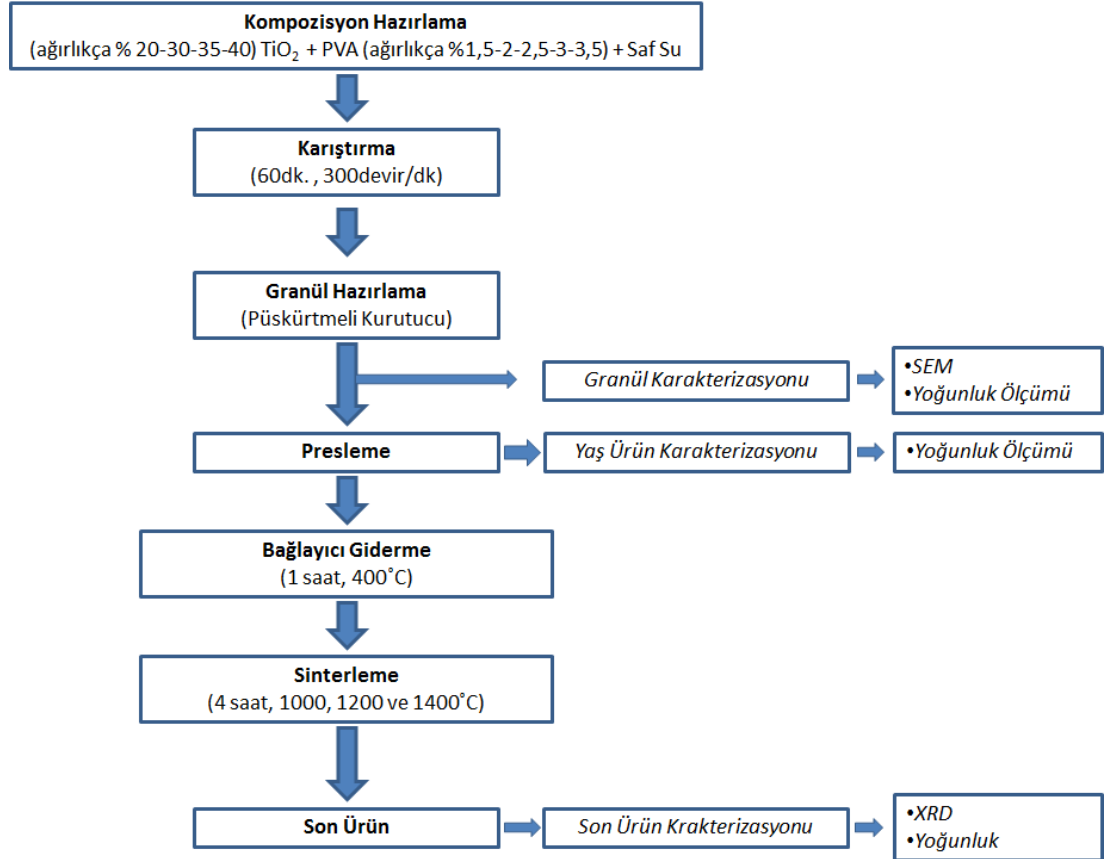


Şekil 8.1 : Bölüm 8.1 için gerçekleştirilen deneysel çalışmaların akım şeması.

Çalışmanın ikinci bölümünde tüm kompozisyonlardaki granül numuneler tek eksenli presleme yöntemi ile paslanmaz çelik, silindirik kalıp içerisinde üzerine 230 MPa basınç uygulanarak şekillendirilmiştir. Bu aşamada herhangi bir işlem uygulanmadan ticari başlangıç tozu ile şekillendirilen yaş ürünlerin özellikleri ile granüleştireilmiş PVA katkılı TiO₂ kompozit tozları kullanılarak şekillendirilmiş yaş ürün özellikleri karşılaştırılmış ve karakterize edilmiştir. Tüm yaş numuneler 400°C’de 1 saat bekletilerek bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur. PVA katkısının uzaklaştırılmasının ardından basınçsız sinterleme metoduyla 1000, 1200 ve 1400°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiştir. Besleme kompozisyonunun yani, PVA katkısının ve miktarının, katı/sıvı oranının yaş ürün ve son ürün özellikleri üzerine etkileri sonuçlar kısmında rapor edilmiş ve tartışılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için üretilen referans numunelerin akım şeması Şekil 8.2’de, bölüm 8.1’de hazırlanan granüller kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların akım şeması ise Şekil 8.3’te yer almaktadır.



Şekil 8.2 : Referans numune üretim akım şeması.



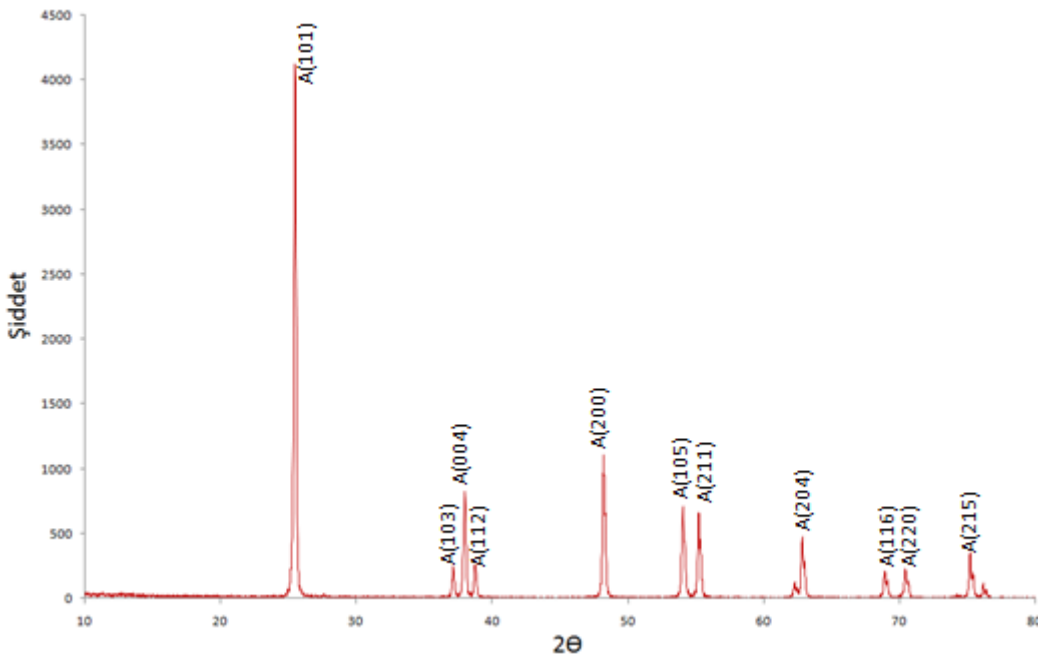
Şekil 8.3 : Bölüm 8.1’de hazırlanan granüller kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların akım şeması.

8.1 TiO₂ Tozların Püskürtmeli Kurutma Tekniği ile Granüleştirilmesi

8.1.1 Ticari nano boyutlu TiO₂ tozlarının karakterizasyon çalışmaları

8.1.1.1 Faz karakterizasyonu

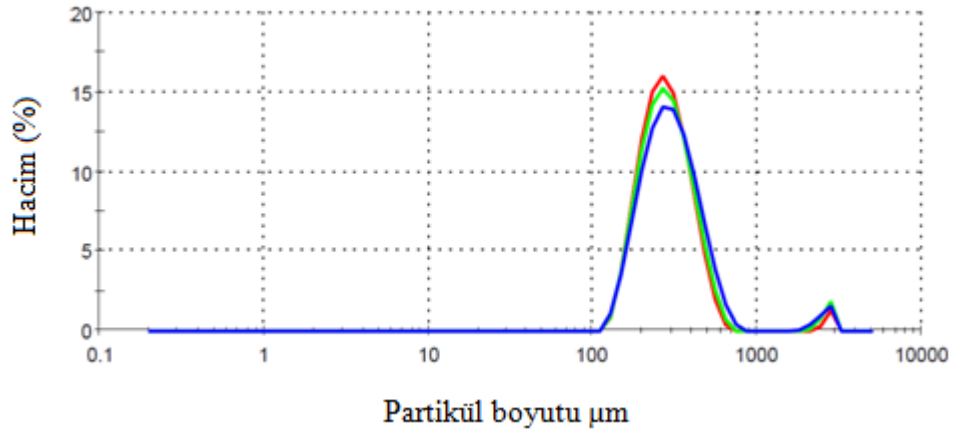
Bu çalışmada kullanılan ticari nano boyutlu TiO₂ tozunun XRD grafiği şekil 8.4'te görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde ticari TiO₂ tozunun üretici firma tarafından belirtildiği üzere anataz fazından oluştuğu ve herhangi bir ikincil kristalin faz içermediği tespit edilmiştir.



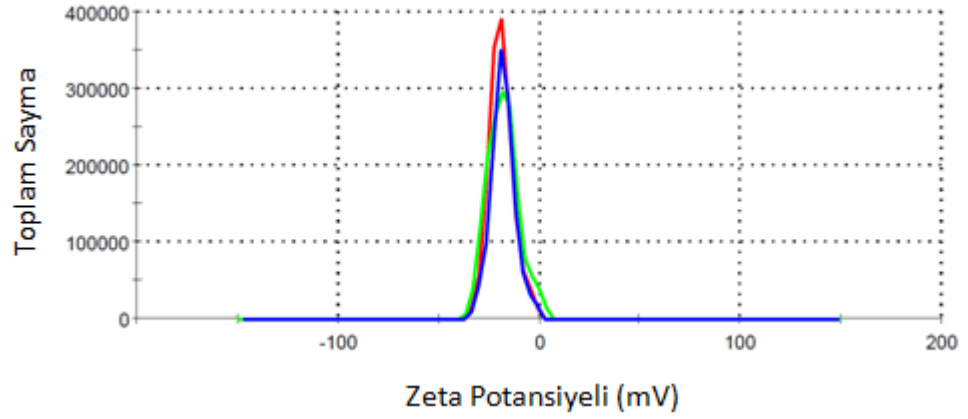
Şekil 8.4 : Ticari nano boyutlu TiO₂ başlangıç tozunun XRD grafiği.

8.1.1.2 Tane boyut dağılımı ve zeta potansiyel ölçümleri

Ticari TiO₂ tozlarının partikül boyutu dağılımlarını ve zeta potansiyellerini tespit etmek için, analizler Microtrac NANO-flex markalı cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafikler şekil 8.5 ve 8.6'da yer almaktadır. Analizler sonucu tozun ortalama partikül boyutunun 292,3 nm olduğu saptanmıştır. Şekil 8.6'da yer alan zeta potansiyel dağılımı grafikleri incelendiğinde, ticari tozun ortalama zeta potansiyelinin -18,1mV olduğu görülmüştür.



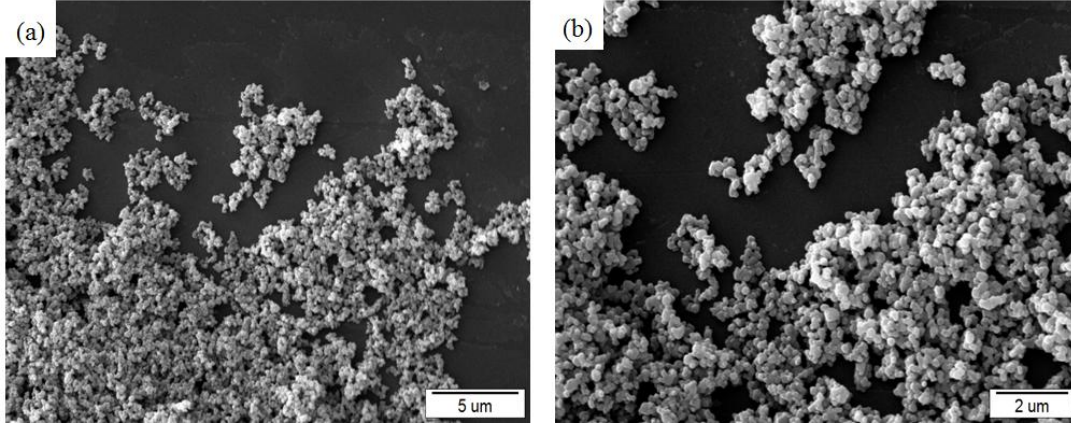
Şekil 8.5 : Ticari nano boyutlu TiO₂ tozunun tane boyut dağılım grafikleri.



Şekil 8.6 : Ticari nano boyutlu TiO₂ tozunun zeta potansiyel grafikleri.

8.1.1.3 Mikroyapı analizi

Ticari TiO₂ tozun farklı noktalardan ve farklı büyütmelelerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri şekil 8.7 (a) ve (b)'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, başlangıç tozunun eş eksenli tane morfolojisine ve dar tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 8.7 : TiO₂ tozunun taramalı elektron mikroskobu ile farklı noktalardan, farklı büyütmelerde elde edilen görüntüleri, (a) 12000x, (b) 25000x

8.1.1.4 Yüzey alanı ve birincil tane boyutu ölçümü

Çizelge 8.1’de ticari tozların spesifik yüzey alanları ile birlikte tüm tozların eşitlik 7.1 ile hesaplanan ortalama tane boyutları gösterilmiştir.

Çizelge 8.1 : Ticari TiO₂ tozun yüzey alanı ve hesaplanan ortalama partikül boyutu.

Numune Kodu	Yüzey Alanı (m ² /g)	D _{BET} (nm)
TiO ₂	6,84	266,6 ± 3

8.1.2 Besleme kompozisyonunun kompozit granüllerin mikroyapısı ve özellikleri üzerine etkileri

Çalışmanın bu bölümünde nano boyutlu TiO₂ başlangıç tozları püskürtmeli kurutma yöntemi ile granülleştirilmiştir. Besleme kompozisyonunun, ara ürün; granüller üzerine etkilerini incelemek amacıyla katı/sıvı oranı ve PVA miktarı değişken parametreler olarak seçilmiştir. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan seramik çamurlarından elde edilen granüller üzerine karakterizasyon çalışmaları uygulanmış ve değişken parametrelerin kompozit granüllerin özellikleri üzerine etkileri tartışılmıştır. Besleme kompozisyonlarının numune kodları ve üretim parametreleri çizelge 8.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 8.2 : Püskürtmeli kurutucu süreç parametreleri ve besleme kompozisyonları.

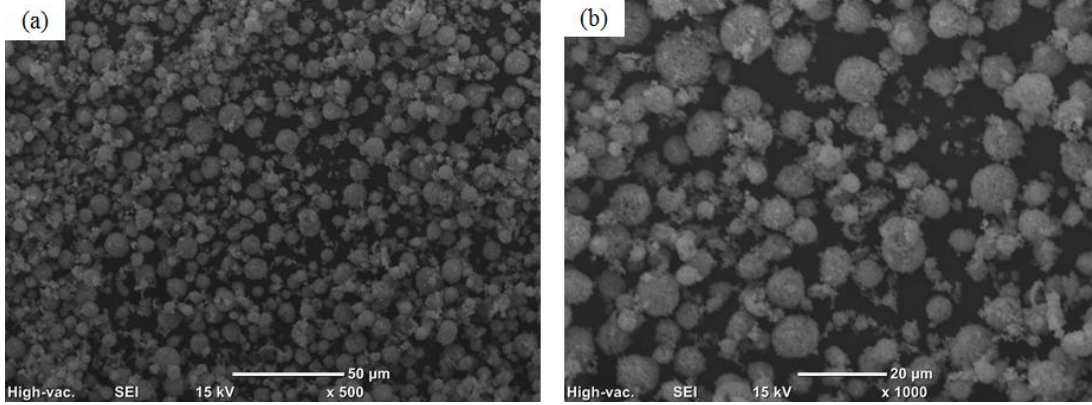
Numune Kodu	Püskürtmeli Kurutucu Parametreleri				Besleme Kompozisyonu	
	Giriş Sıcaklığı (°C)	Çıkış Sıcaklığı (°C)	Besleme Oranı (%)	Aspiratör Oranı (%)	Katı (%)	PVA (%)
20M1,5	200	100	15	100	20	1,5
30M2	200	100	15	100	30	2
30M2,5	200	100	15	100	30	2,5
30M3	200	100	15	100	30	3
30M3,5	200	100	15	100	30	3,5
35M2	200	100	15	100	35	2
35M2,5	200	100	15	100	35	2,5
35M3	200	100	15	100	35	3
35M3,5	200	100	15	100	35	3,5
40M2	200	100	15	100	40	2
40M2,5	200	100	15	100	40	2,5
40M3	200	100	15	100	40	3
40M3,5	200	100	15	100	40	3,5

7.1.2.1 Bağlayıcı miktarının granül özellikleri üzerine etkileri

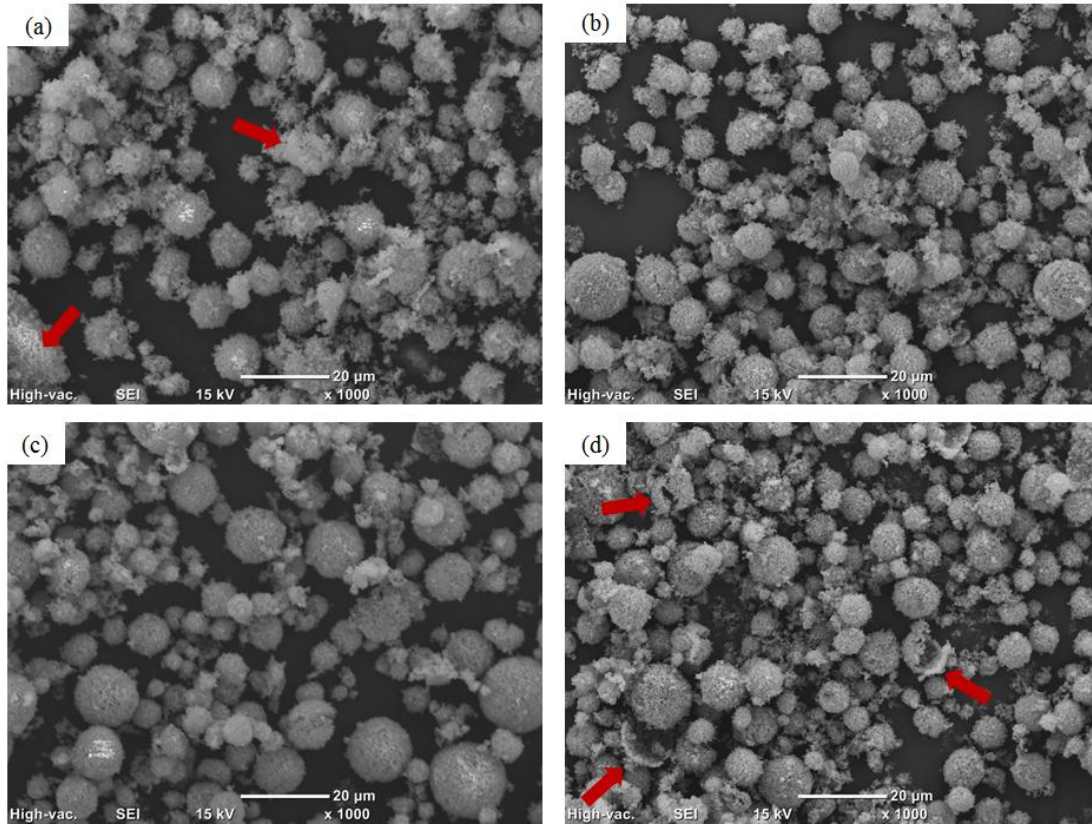
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile granüleştirme sürecinde atomizasyon ve kurutma esnasında tozların bağlanma mukavemetini artırarak küçük nanopartiküllerin bir araya gelmesine ve daha büyük boyutta yuvarlak bir tane/granül oluşturmaya yardımcı olan bağlayıcının granül özellikleri üzerine etkilerini incelemek amacıyla %1,5, %2, %2,5, %3 ve %3,5 olmak üzere 5 farklı bağlayıcı miktarı içeren kompozisyonlar ile çalışılmıştır. Şekil 8.8-8.11’de farklı miktarda bağlayıcı (PVA) içeren kompozit granüllerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri yer almaktadır.

SEM görüntüleri incelendiğinde, tüm kompozisyonlardaki numuneler için, genel olarak granüllerin küresel yapıda oluştuğu görülmektedir. Bu oluşumun besleme çamurunun reolojik özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü, kısmen topaklanmış çamurun püskürtmeli kurutma süreci esnasında damlacık içerisinden yüzeye doğru su ile hareket ederek damlacık yüzeyinde kabuk oluşturmadığı ve içi kısmen dolu yuvarlak granül oluşumuna neden olduğu literatürde yer almaktadır (Dae-Joon Kima ve Ji-Young Jung, 2007). Aksine, çok iyi dağıtılmış besleme çamuru ile hazırlanan granüllerin, kurutma esnasında damlacık içerisinden yüzeyine

malzeme taşınımının ardından yüksek iç basınç nedeni ile patlayarak donut şeklinde oluştuğu bilinmektedir. Ayrıca bütün numuneler için granül boyut dağılımının geniş olduğu, granül boyutlarının yaklaşık 1 ile 10 μ m aralığında değiştiği görülmektedir.



Şekil 8.8 : %20 katı oranı içeren numunelerin (a) 500x ve (b) 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri.

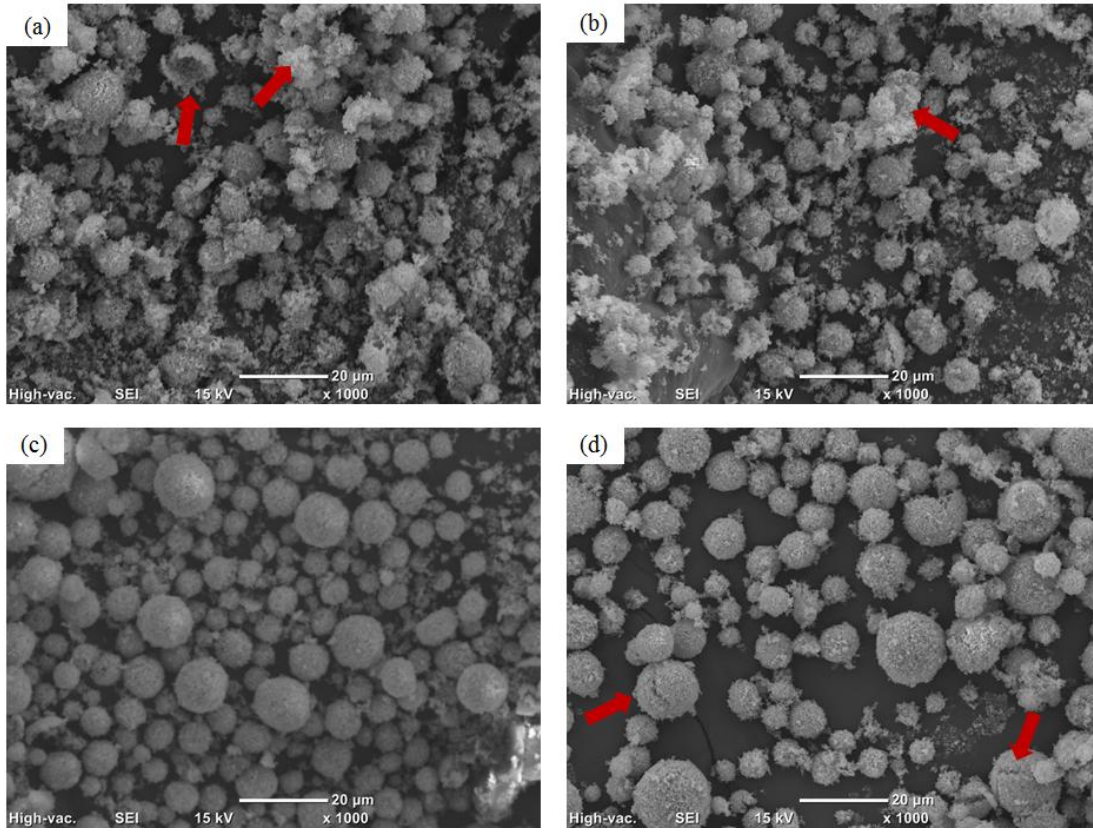


Şekil 8.9 : %30 katı oranı içeren numunelerin 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) %2 PVA, (b) %2,5 PVA, (c) %3 PVA, (d) %3,5 PVA

Farklı PVA miktarı içeren numunelerin SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, besleme kompozisyonundaki PVA miktarının yükselmesi ile birlikte granül boyutunda artış meydana geldiği görülmektedir. PVA içeriği %2 olan besleme kompozisyonları ile üretilen granüllerin SEM görüntüleri (şekil 8.9-a, 8.10-a, 8.11-a) kıyasla daha yüksek PVA oranı içeren numunelerin SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında, granül boyutunun daha küçük, granül boyut dağılımının daha geniş, daha fazla granülleşmemiş tozun ya da bozuk şekilli/kırık granülün mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki %2 PVA içeriği, kurutma sürecinde optimum özelliklere sahip granül eldesi için yeterli bağlanma mukavemeti sağlayamamıştır.

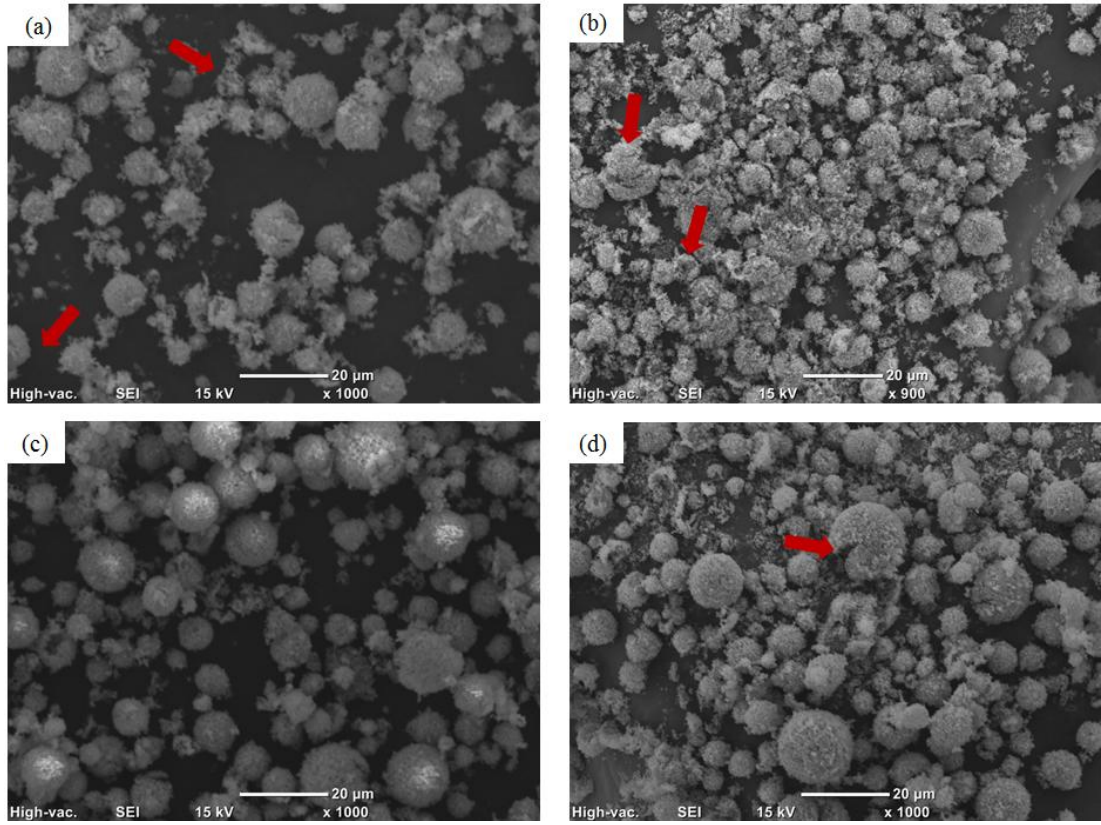
Besleme kompozisyonundaki bağlayıcı miktarının %3'e artırılmasıyla beraber granül boyutunda artış ve boyut dağılımında daralma meydana gelmiştir. Bu numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde (şekil 8.9-c, 8.10-c, 8.11-c) diğer numunelere kıyasla çok daha az granül hatasına rastlanmaktadır. %2 ve %2,5 oranında PVA içeren kompozisyonlarla hazırlanan granüllere kıyasla daha az parçalanma ve sistemde daha az miktarda tozun granül oluşturmadan kaldığı görülmektedir. PVA miktarının %2'den %3'e çıkarılması ile tozlar arası bağlanma mukavemetinde artış meydana gelmiştir. Granülasyon hatalarından bazıları SEM görüntüleri üzerinde işaretlenen bölgelerde gösterilmiştir.

Besleme kompozisyonundaki bağlayıcı miktarının %3,5'e yükseltilmesiyle beraber granül boyut dağılımında genişleme meydana gelmiş ve granüllerin kırıldığı/çatladığı gözlemlenmiştir. Bu hataların artan PVA miktarı ile beraber granül elastikiyetinde azalma ve sertliğinde artma meydana gelmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 8.11-a, 8.11-b ve 8.11-c'de işaretlenen granüllerin şekillerini koruyamayıp deforme olduğu görülmektedir.



Şekil 8.10 : %35 katı oranı içeren numunelerin 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) %2 PVA, (b) %2,5 PVA, (c) %3 PVA, (d) %3,5 PVA

Besleme kompozisyonundaki PVA içeriğinin çok fazla artırılması bazı hatalara yol açabilir. Çok yüksek bağlayıcı içeriği nozulun tıkanması, çamurun kurutma haznesine yapışması gibi hatalara neden olabilir. Bu nedenle kompozisyondaki bağlayıcı miktarı gereğinden yüksek tutulmamalıdır. Bu çalışmada seçilen en yüksek PVA oranı %3,5'tur ve bu oranda PVA içeren kompozisyonlar ile gerçekleştirilen püskürtmeli kurutma çalışmalarında da zaman zaman nozulda tıkanmalar gerçekleşmiştir bu nedenle daha yüksek PVA oranı ile çalışılmamıştır.

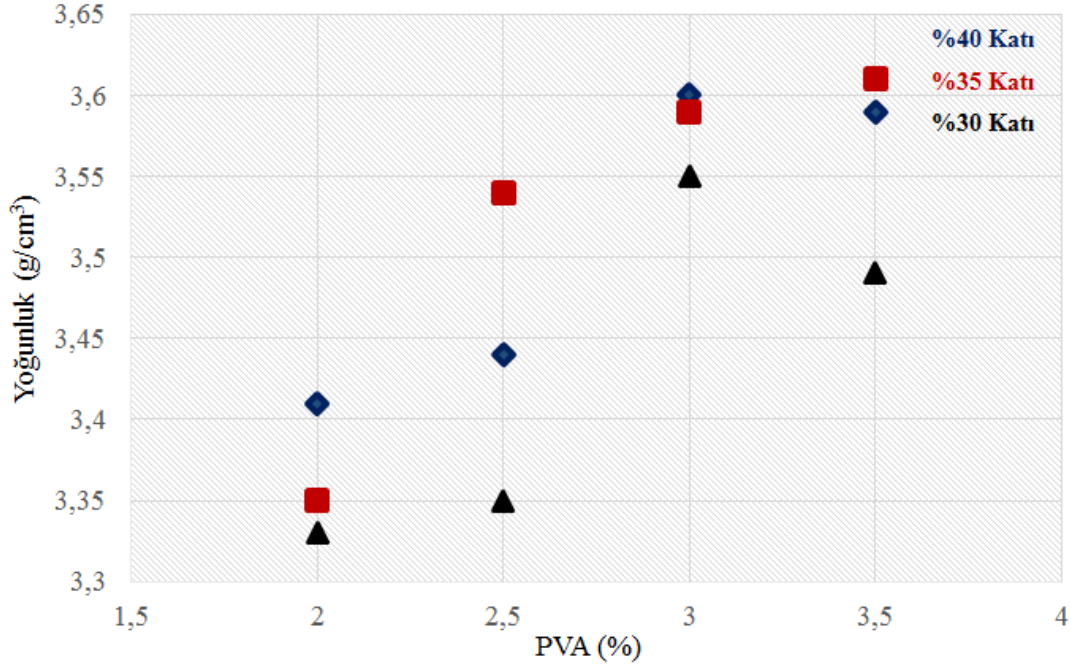


Şekil 8.11 : %40 katı oranı içeren numunelerin 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) %2 PVA, (b) %2,5 PVA, (c) %3 PVA, (d) %3,5 PVA

Üretilen kompozit granüllerin yoğunluk değerleri piknometre ölçümleri ile elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar standart sapma değerleri ile birlikte çizelge 8.3’de yer almaktadır. Ayrıca farklı katı/sıvı oranı içeren kompozisyonların PVA miktarına göre yoğunluk değişimi şekil 8.12’de gösterilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki granül yoğunluğu besleme kompozisyonundaki PVA oranının artışı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Teorik olarak hesaplandığında PVA’nın teorik yoğunluğunun TiO_2 ’ten daha düşük olması nedeniyle kompozit granül yoğunluğunun besleme kompozisyonundaki PVA miktarının artışı ile birlikte azalması beklenir ancak kompozisyondaki PVA tozlar arası bağlanma kuvvetini artırdığından yoğunluk artışı meydana gelmesine neden olmuştur.

Çizelge 8.3 : Üretilen kompozit granüllerin yoğunluk değerleri

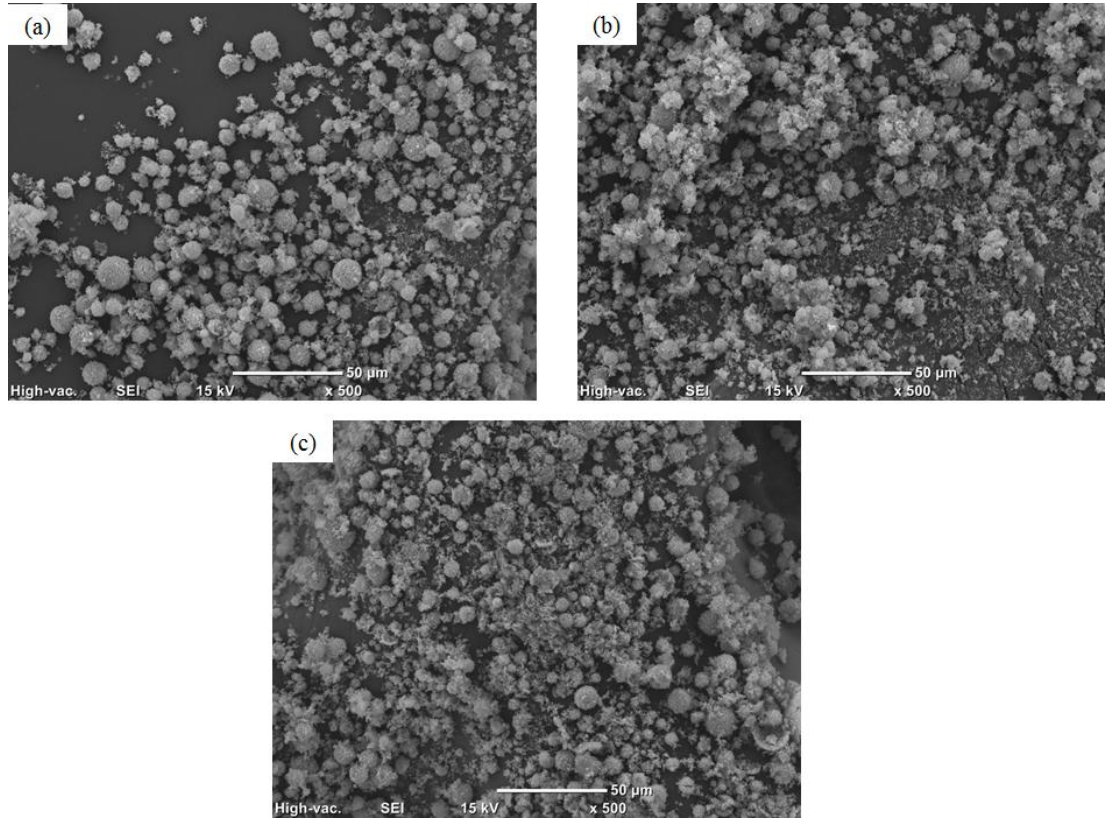
Katı Oranı (%)	PVA Oranı (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Standart Sapma (g/cm ³)
30	2	3,3312	±0,0574
30	2,5	3,3550	±0,0620
30	3	3,5527	±0,0108
30	3,5	3,4918	±0,0146
35	2	3,3543	±0,0135
35	2,5	3,5479	±0,0121
35	3	3,6116	±0,0450
35	3,5	3,5512	±0,0157
40	2	3,4172	±0,093
40	2,5	3,4437	±0,0111
40	3	3,5983	±0,0068
40	3,5	3,6010	±0,0168



Şekil 8.12 : Granül yoğunluğunun besleme kompozisyonundaki PVA ve katı/sıvı oranına göre değişimi.

8.1.2.2 Katı/Sıvı oranının granül özellikleri üzerine etkileri

Çalışmanın bu kısmında nano boyutta TiO_2 tozlarının püskürtmeli kurutma yöntemi ile granülasyonu besleme kompozisyonunun katı oranının etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla %20, %30, %35 ve %40 olmak üzere dört farklı katı/sıvı oranı ile çalışılmıştır. Şekil 8.13-8.16'da farklı oranda katı içeren kompozit granüllerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri yer almaktadır.

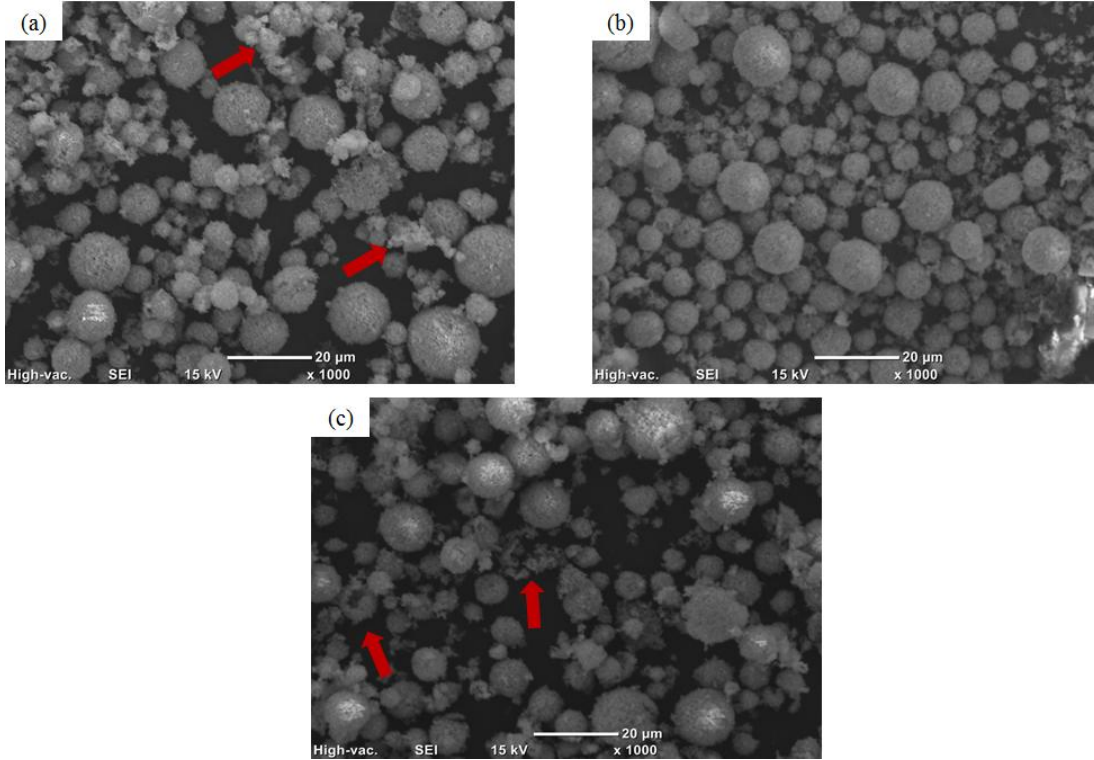


Şekil 8.13 : %30-35-40 katı ve %2,5 PVA oranı içeren numunelerin 500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) 30M2,5 , (b) 35M2,5 , (c) 40M2,5

Aynı PVA miktarına ve farklı katı oranına sahip numunelerin SEM (Şekil 8.13-8.16) görüntüleri kendi aralarında karşılaştırıldığında, besleme kompozisyonundaki katı oranı %30'dan %35'e arttırıldığında, granül tane boyutunda artış, tane boyut dağılımında daralma, bozuk şekilli ve kırık granüllerin miktarında azalma, granülleşmeyen toz miktarında azalma ayrıca granül şeklinde yuvarlaklaşma gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Ancak katı oranı %35'ten %40'a arttırıldığında granül morfolojisinde bozulma, bir miktar tozun granül oluşturmak yerine topaklanması, granülleşmeyen tozların oluşan granüllerin yüzeyine yapışması ve oluşan granüllerin yeterli mukavemete sahip

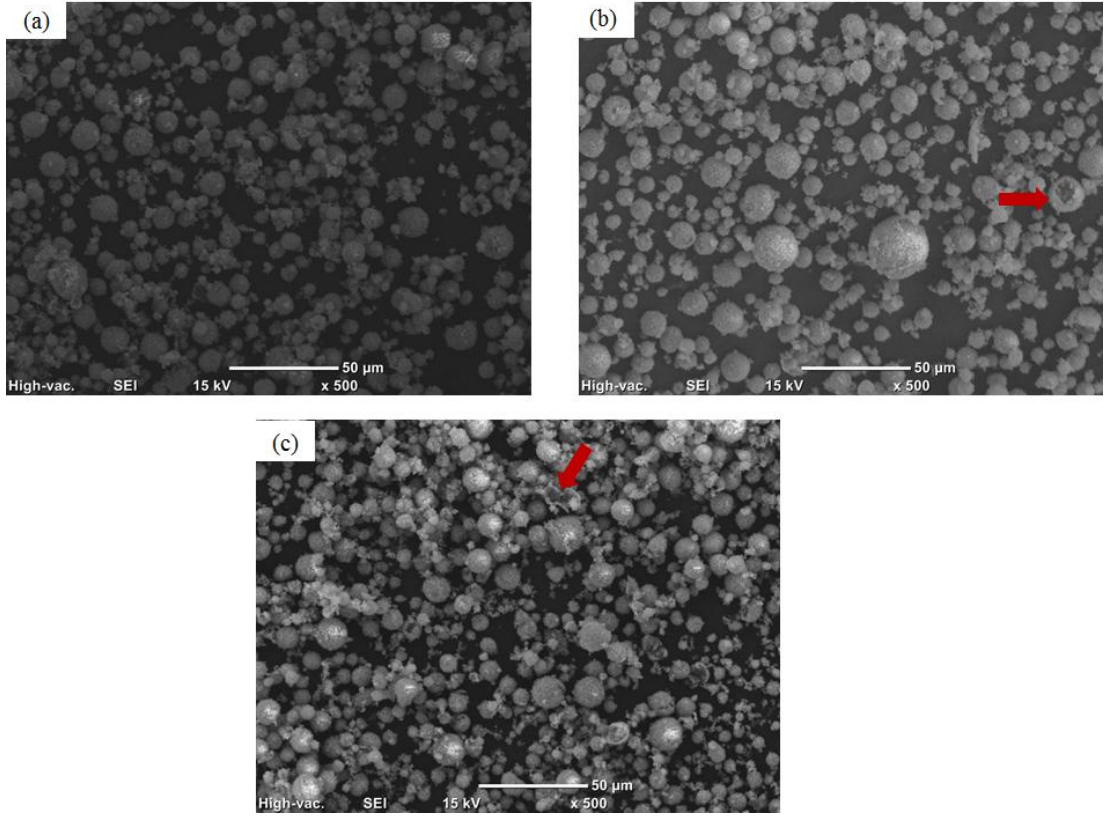
olmaması nedeni ile şeklini koruyamayıp parçalanması gibi çeşitli hatalar meydana gelmiştir. Tespit edilen hatalardan bazıları SEM görüntüleri üzerinde işaretlenmiştir.



Şekil 8.14 : %30-35-40 katı ve %3 PVA oranı içeren numunelerin 1000x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) 30M3, (b) 35M3, (c) 40M3

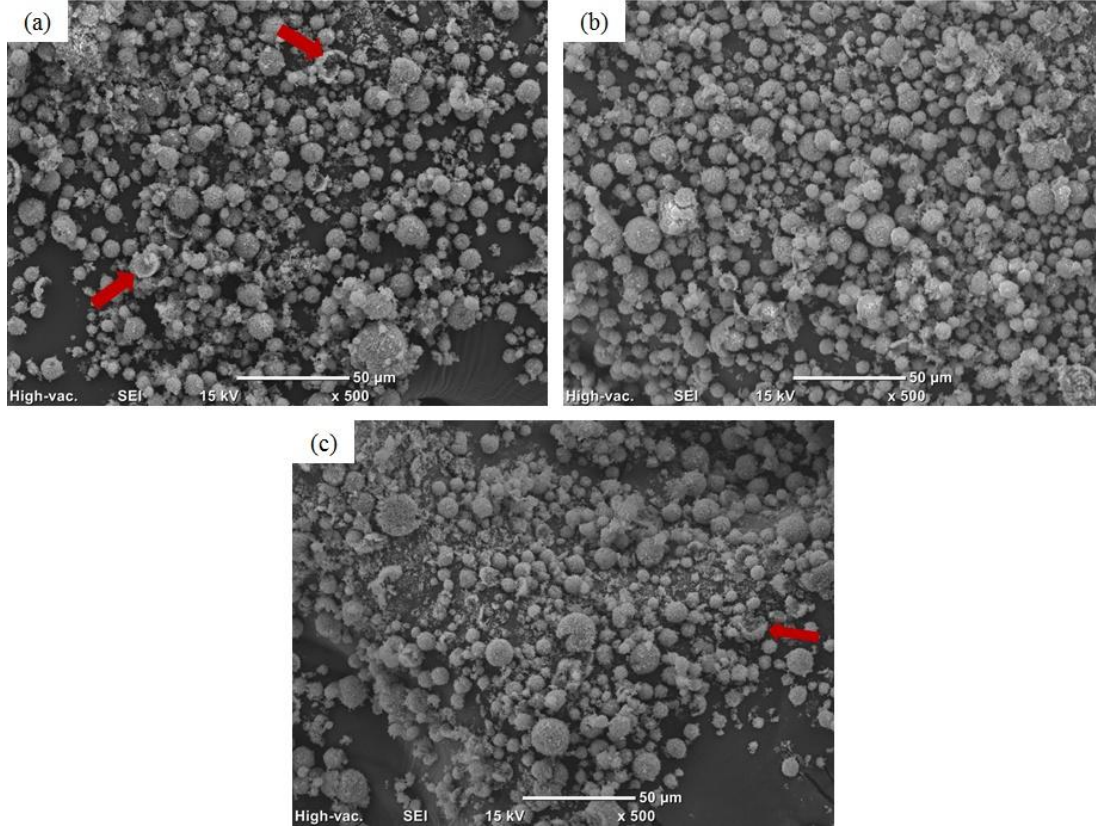
Çizelge 8.3 ve şekil 8.12’de yer alan piknometre sonuçları besleme kompozisyonundaki katı/sıvı oranına göre karşılaştırılarak değerlendirildiğinde, tüm PVA miktarları için en yüksek yoğunluğa %35 katı oranı kullanılan besleme kompozisyonları ile ulaşılmıştır.

Şekil 8.14-a ve 8.16-a’da %30 katı oranı içeren besleme kompozisyonları ile hazırlanan granüllerde çeşitli şekil hataları meydana gelmiştir ve bazılar SEM görüntüleri üzerinde işaretlenerek gösterilmiştir. Kurutma esnasında damla yüzeyine doğru hareket eden su ile birlikte malzeme taşınımı meydana gelmiş ve sonucunda içi boş granüller oluşmuştur.



Şekil 8.15 : %30-35-40 katı ve %3 PVA oranı içeren numunelerin 500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) 30M3, (b) 35M, (c) 40M3

Katı/sıvı oranının artmasıyla birlikte, beslemenin kuruma zamanı kısalmış ve bağlayıcı içeriğinin su ile beraber tane yüzeyine hareketi zorlaşır. Bağlayıcının granül içerisinde homojen olarak dağılımı ile, granül yüzeyinde istenmeyen sertleşme gerçekleşmez dolayısıyla yüksek yoğunluğa sahip düzgün şekilli granüller elde edilir. Bu nedenlerden dolayı %35 katı/sıvı oranı kullanılarak hazırlanan granüllerin kıyasla daha iyi morfolojiye ve daha yüksek yoğunluğa sahip olduğu düşünülmektedir. Şekil 8.14-b, 8.15-b ve 8.16-b'de %35 katı oranı içeren besleme kompozisyonları ile hazırlanan granüllerin SEM görüntüleri bu çıkarımları desteklemektedir.



Şekil 8.16 : %30-35-40 katı ve %3,5 PVA oranı içeren numunelerin 500x büyütmede taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen görüntüleri. (a) 30M3,5 , (b) 35M3,5 , (c) 40M3,5

Ancak, çamurun katı içeriği çok yüksek olduğunda viskozitesinde meydana gelen artış püskürtmeli kurutma sürecinin çeşitli hataların meydana gelmesine neden olur. Örneğin atomizasyonun gerektiği gibi gerçekleşmemesi, tozların püskürtmeli kurutucu duvarlarına ve birbirlerine yapışmaları. Bu gibi hatalar sadece granül morfolojisini ve özelliklerini kötü etkilemekle kalmaz, kurutma sürecinin durmasına hatta cihazın bir süre kullanılamamasına neden olabilir. %40 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonları ile yapılan deneysel çalışmalar esnasında, püskürtmeli kurutma sürecinin devamlılığını etkileyecek hatalara rastlanmış ve zaman zaman nozulun temizlenmesine gereksinim duyulmuştur. Süreç sonunda ise elde edilen granüllerin morfolojisi ve yoğunluğu %35 katı/sıvı oranı içeren numunelere kıyasla daha iyi değildir. Şekil 8.13-c, 8.14-c, 8.15-c ve 8.16-c’de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde %40 katı oranına sahip granüllerde kısmi olarak topaklanma, kırılma ve parçalanmanın yanı sıra yüzey düzgünlüklerinde bozulma gözlemlenmiştir.

8.2 Granüleştirmenin TiO₂ Seramiklerin Üretim Sürecine ve Nihai Ürün Özellikleri Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

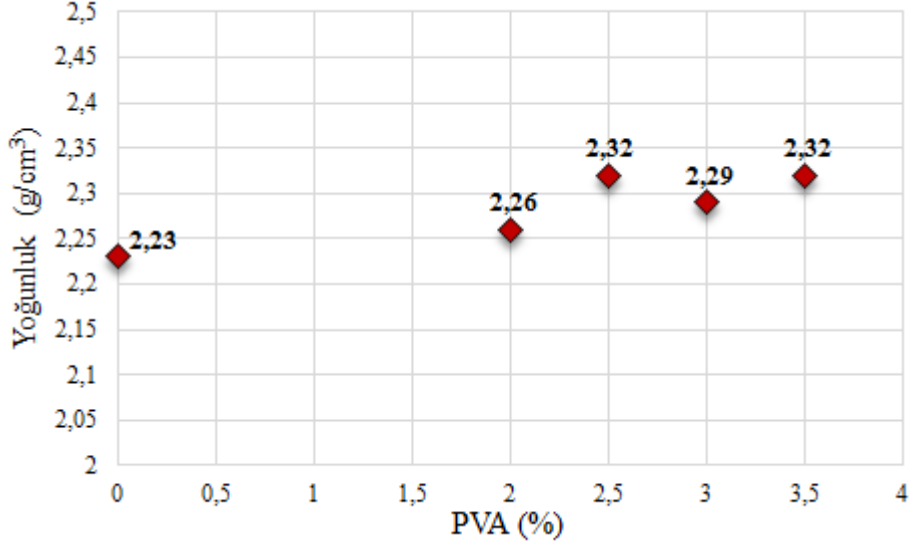
Çalışmanın bu kısmında TiO₂ seramiklerin üretim sürecinde püskürtmeli kurutucu ile granüleştirme işleminin ardından, granüler şekillendirme, bağlayıcı uzaklaştırma ve son olarak sinterleme süreçlerine tabi tutulmuştur. Granüleştirmenin üretimin sonraki aşamalarına etkilerini gözlemek amacıyla, başlangıç tozları püskürtmeli kurutucu süreci uygulanmaksızın presle şekillendirilmiş ardından bağlayıcı içermediği için bağlayıcı giderme basamağı uygulanmadan basınçsız sinterleme yöntemi ile aynı sinterleme koşullarında ve sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerin kodları, sinterleme koşulları, yaş ve sinterlenmiş yoğunluk değerleri çizelge 8.4 ve 8.5'te yer almaktadır.

Çizelge 8.4 : 1000 ve 1200°C'de sinterlenen TiO₂ seramiklerin yoğunluk değerleri.

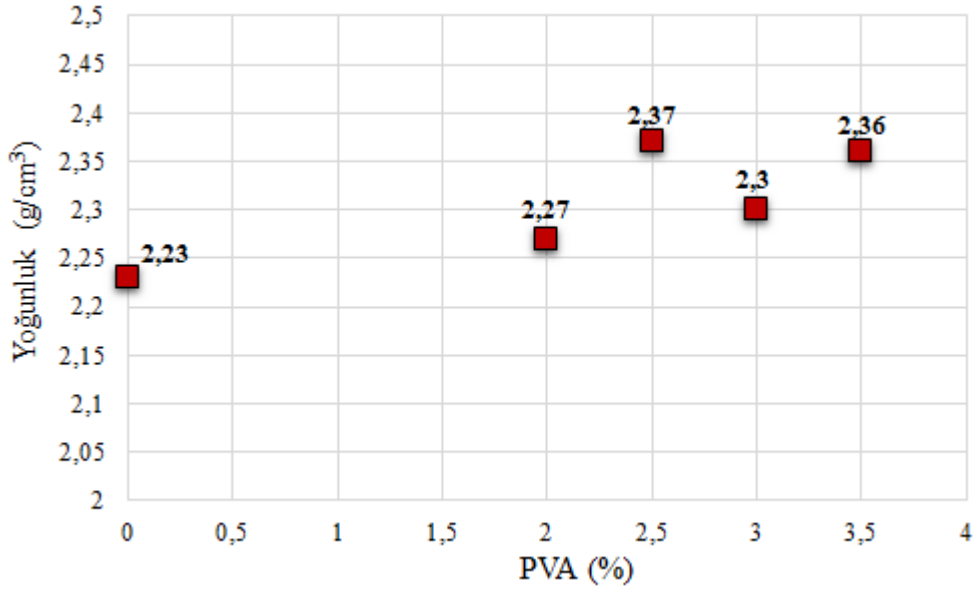
Numune Kodu	Besleme Kompozisyonu		Yaş Pelet Yoğunluğu		Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Son Ürün Yoğunluğu	
	Katı Oranı (%)	PVA Oranı (%)	g/cm ³	(%)		g/cm ³	(%)
10-T	-	-	2,20	56,70	1000	3,68	86,99
12-T	-	-	2,23	57,47	1200	3,93	92,90
12-20M1,5	20	1,5	2,38	62,14	1200	3,99	94,46
12-30M2	30	2	2,26	59,16	1200	4,04	95,72
12-30M2,5	30	2,5	2,32	60,89	1200	4,05	95,84
12-30M3	30	3	2,29	60,42	1200	4,02	95,11
12-30M3,5	30	3,5	2,32	61,37	1200	4,02	95,27
12-35M2	35	2	2,27	59,42	1200	3,99	94,32
12-35M2,5	35	2,5	2,37	62,20	1200	4,06	96,12
12-35M3	35	3	2,30	60,68	1200	4,03	95,48
12-35M3,5	35	3,5	2,36	62,43	1200	3,99	94,37
12-40M2	40	2	2,25	58,90	1200	4,03	95,36
12-40M2,5	40	2,5	2,34	61,41	1200	3,95	93,45
12-40M3	40	3	2,32	61,21	1200	3,96	93,82
12-40M3,5	40	3,5	2,37	62,69	1200	3,99	94,49

Numunelerin yaş yoğunlukları incelendiğinde, besleme kompozisyonuna PVA katkısı yapılması ile birlikte yaş yoğunluklarda yaklaşık %2-5 değerleri arasında iyileşme meydana gelmiştir. Besleme kompozisyonundaki PVA miktarının %3 değerine kadar artışıyla beraber yaş pelet yoğunluğunda artış meydana geldiği, %3 PVA değerine sahip numunelerde, diğer numunelere kıyasla yaş yoğunlukta düşüş yaşandığı, PVA miktarının %3,5 değerine arttırılmasıyla birlikte yaş yoğunluğun

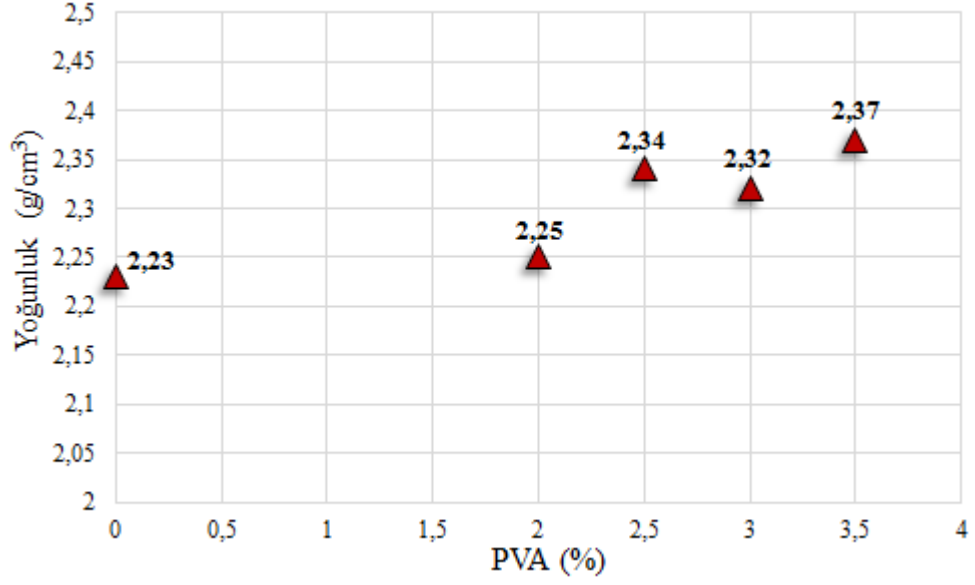
yine artış eğilimi gösterdiği saptanmıştır. Sonuçlar grafiksel olarak şekil 8.17-8.19'da yer almaktadır.



Şekil 8.17 : %30 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-yoğunluk ilişkisini gösteren grafik.



Şekil 8.18 : %35 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-yoğunluk ilişkisini gösteren grafik.



Şekil 8.19 : %40 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-yoğunluk ilişkisini gösteren grafik.

Püskürtmeli kurutucu ile granülleştirme uygulanmayan başlangıç tozlarının şekillendirme sürecinde ve bu tozlarla ile üretilen peletlerde birçok problem tespit edilmiştir. Şekillendirme sürecinde tozların yaş mukavemetinin yeteri kadar yüksek olmaması nedeniyle üretilen peletlerin elle tutulamayacak kadar hassas olduğu, presleme basıncının uygulandığı yönün tersine düzlemlerde aksel çatlaklar meydana geldiği, özellikle peletlerin alt ve üst yüzey kenarları olmak üzere kırılmalar ve parça kopmaları gözlemlenmiştir. 1000 ve 1200°C sıcaklıkta yapılan sinterleme çalışmaları sonucu elde edilen son ürünlerin fotoğraflarında görüldüğü üzere (şekil 8.20, 8.21) sinterlenen numuneler palakalar halinde parçalanmıştır. Bu hatanın temel sebebi presleme esnasında basınç yönünün dikine eksende meydana gelen mikro ve makro çatlaklardır.



Şekil 8.20 : 1200°C'de sinterlenen TiO₂ tozlarının sinterleme sonrası fotoğrafı.



Şekil 8.21 : 1000°C'de sinterlenen TiO₂ tozlarının sinterleme sonrası fotoğrafı.

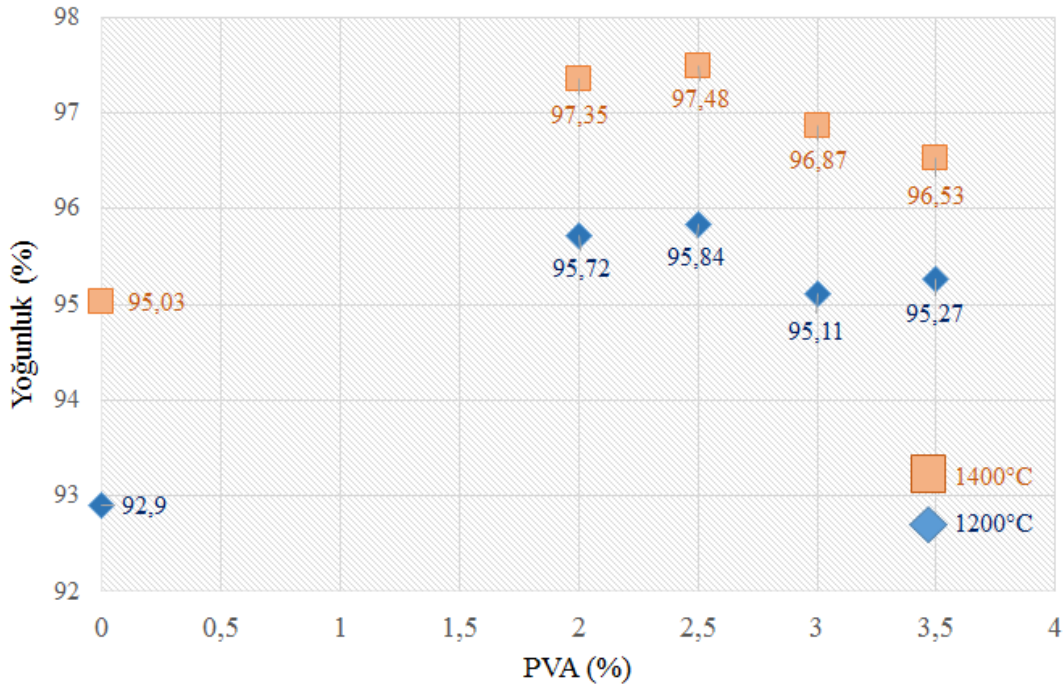
Çizelge 8.5 :1400°C’de sinterlenen TiO₂ seramiklerin yoğunluk değerleri.

Numune Kodu	Besleme Kompozisyonu		Yaş Pelet Yoğunluğu		Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Son Ürün Yoğunluğu	
	Katı Oranı (%)	PVA Oranı (%)	g/cm ³	(%)		g/cm ³ (%)	(%)
14-T	-	-	2,20	56,70	1400	4,02	95
14-20M1,5	20	1,5	2,45	64,47	1400	4,11	97,16
14-30M2	30	2	2,27	59,42	1400	4,11	97,35
14-30M2,5	30	2,5	2,33	61,15	1400	4,12	97,48
14-30M3	30	3	2,29	60,42	1400	4,09	96,87
14-30M3,5	30	3,5	2,37	62,69	1400	4,08	96,53
14-35M2	35	2	2,28	59,68	1400	4,06	96,17
14-35M2,5	35	2,5	2,34	61,14	1400	4,06	95,99
14-35M3	35	3	2,29	60,42	1400	4,05	95,87
14-35M3,5	35	3,5	2,35	62,16	1400	4,04	95,65
14-40M2	40	2	2,26	59,16	1400	4,08	96,64
14-40M2,5	40	2,5	2,31	60,62	1400	4,04	95,6
14-40M3	40	3	2,32	61,21	1400	4,06	96,05
14-40M3,5	40	3,5	2,35	62,16	1400	4,02	95,2

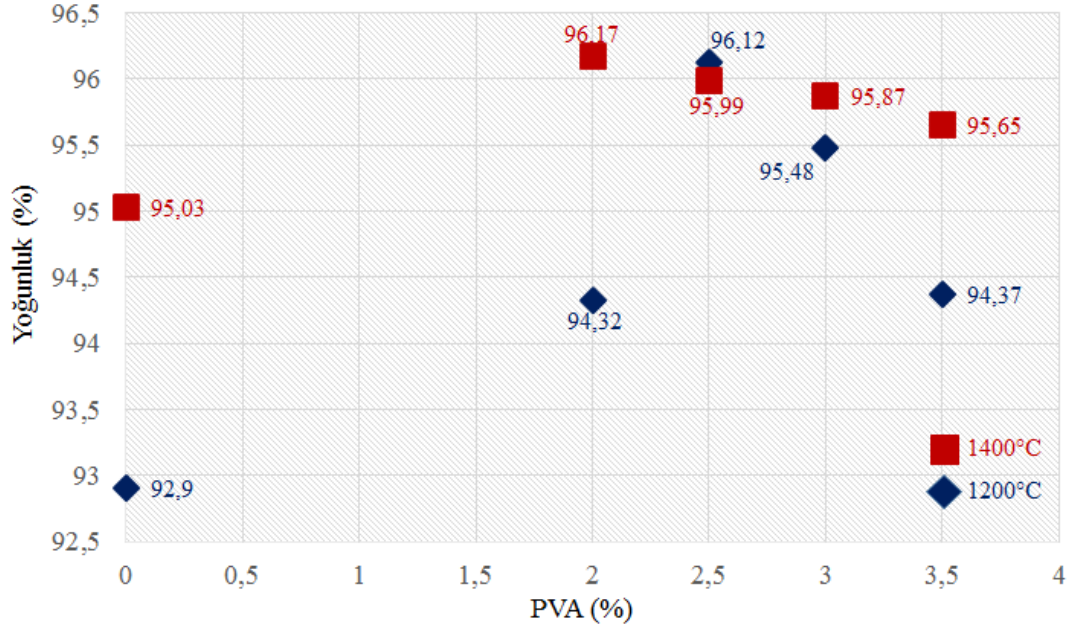
Püskürtmeli kurutma yöntemi ile granüleştirmenin uygulandığı numunelerde şekillendirme sürecinde herhangi bir hataya rastlanmamıştır. Bunun temel nedeni, kompozisyonlarındaki PVA eklentisidir. Sistemdeki mevcut PVA toz tanelerinin bağlanma mukavemetlerinin arttırarak şekillendirme sonrası yaş mukavemetin daha yüksek olmasına, dolayısıyla şekillendirilen yaş ürünün şeklini koruyabilme kabiliyetinin daha yüksek olmasına neden olmuştur.

Granüleştirilmiş tüm numunelerin, püskürtmeli kurutma yöntemi uygulanmadan şekillendirilen referans numunelere kıyasla daha yüksek yaş yoğunluğa sahip olduğu tespit edilmiştir. Yaş yoğunluk farkının temel nedenleri, püskürtmeli kurutma süreci sonucu elde edilen granüllerin küresel morfolojiye sahip olması, granüllerin geniş tane boyut dağılımına sahip olması ve ayrıca nano TiO₂ tozlarının başlangıç toz tane boyutuna kıyasla çok daha yüksek granül boyutuna sahip olması nedeniyle, yani daha düşük yüzey enerjileri nedeniyle tozun daha iyi akış özelliği kazanmış olmasıdır. Dolayısıyla şekillendirme esnasında taneler birbirleri üzerinde kayarak partiküller arası boşlukların dolumunu daha iyi gerçekleştirmiş, sonucunda da yaş ürünlerde daha yüksek paketlenme elde edilmiştir. Çizelge 8.4 ve 8.5’te sinterlenmiş tüm numunelerin yaş yoğunlukları yer almaktadır.

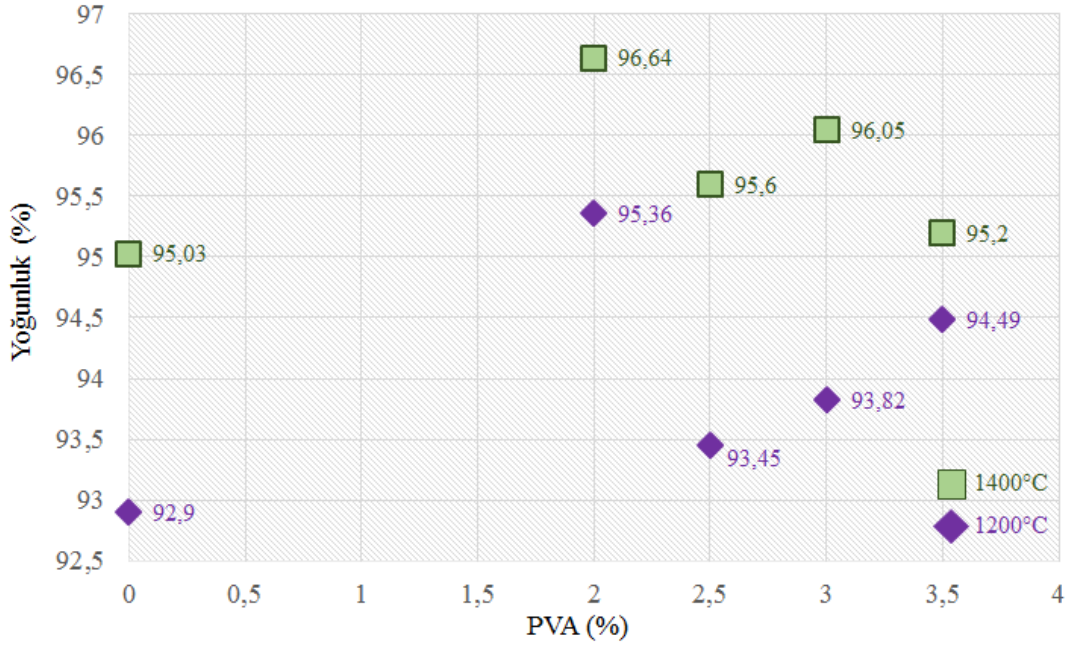
Sinterlenen numunelerin numune kodları, üretim parametreleri ve sinterlenmiş yoğunluk değerlerinin yer aldığı sonuçlar çizelgesi, çizelge 8.4 ve 8.5'te gösterilmiştir. Numunelerin yoğunluk değerleri incelendiğinde 1400°C'de sinterlenen tüm numunelerin sinterlenmiş yoğunluk değerleri 1200°C'de sinterlenen numunelere kıyasla daha yüksektir. Ayrıca granülleştirme işlemi sonucunda TiO₂ tozun nihai yoğunluğunda ortalama %1-5 arasında iyileşme sağlanmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunluklarının grafiksel olarak karşılaştırmaları şekil 8.22-8.24'te yer almaktadır. Sinterlenen tüm numunelerde, PVA miktarının %2,5'tan daha yükseğe çıkarılmasıyla birlikte yoğunlukta az da olsa bir düşüş meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak, artan PVA miktarıyla birlikte granüllerin sertleşmiş olabileceği düşünülmektedir. Yüksek PVA içeriğinin püskürtmeli kurutma işlemi ile üretilen granüllerin sertliğini fazla miktarda arttırdığı, şekillendirme sürecinde sertliği yüksek olan granüllerin tam olarak kırılmadığı ve yaş üründe mevcut olan granül içi porozitenin sinterleme süreci ile yok edilemeyerek nihai ürünün yoğunluğunu düşürdüğü ve su emme değeri arttırdığı literatürde yer almaktadır (Dae-Joon Kima, Ji-Young Jung, 2007). Sonuçlar göstermektedir ki granül morfolojisi ve yoğunluğunun yanı sıra sertliği de nihai ürün özellikleri üzerinde etkili olan bir parametredir.



Şekil 8.22 : %30 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-sinterlenmiş yoğunluk ilişkisini gösteren grafik, turuncu 1400°C, mavi 1200°C



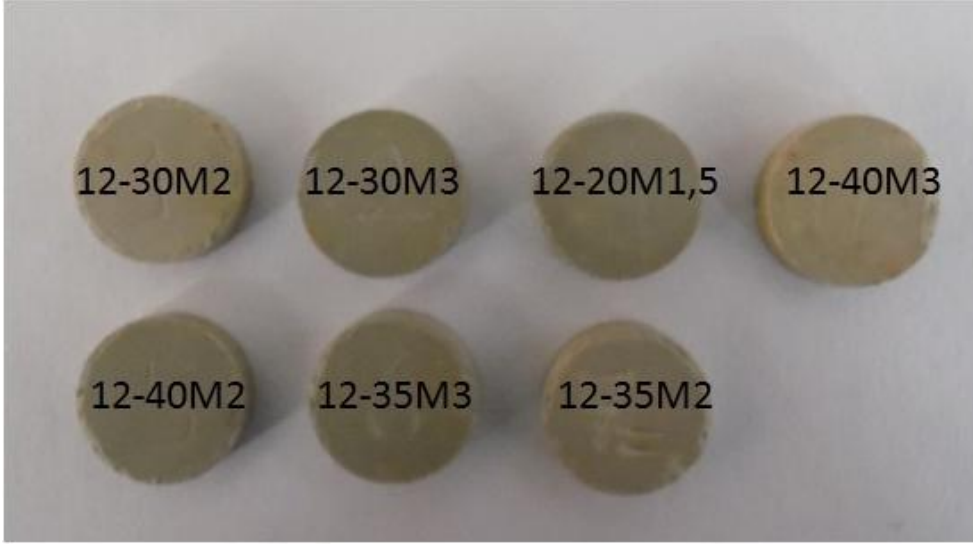
Şekil 8.23 : %35 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-sinterlenmiş yoğunluk ilişkisini gösteren grafik, kırmızı 1400°C, lacivert 1200°C.



Şekil 8.24 : %40 katı/sıvı oranı içeren besleme kompozisyonu ile üretilen granüllerin PVA miktarı-sinterlenmiş yoğunluk ilişkisini gösteren grafik, yeşil 1400°C, mor 1200°C.

Şekil 8.25-8.28’de granülleştirilen TiO₂ tozun, 1200 ve 1400°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin fotoğrafları yer almaktadır. Fotoğraflardan görüldüğü üzere 1400°C’de sinterlenen numuneler daha koyu renklidir. Bunun nedeni 1400°C’de sinterlenen numunelerin daha yüksek yoğunluğa sahip olmasıdır.

1200 ve 1400°C’de sinterlenen numunelerin arşimed yöntemi ile elde edilen yoğunluk değerleri sırasıyla çizeler 8.4 ve 8.5 de yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar 1400°C’de sinterlenen numunelerin daha yüksek yoğunluğa ve daha düşük açık porozite miktarına sahip olduğunu göstermektedir.



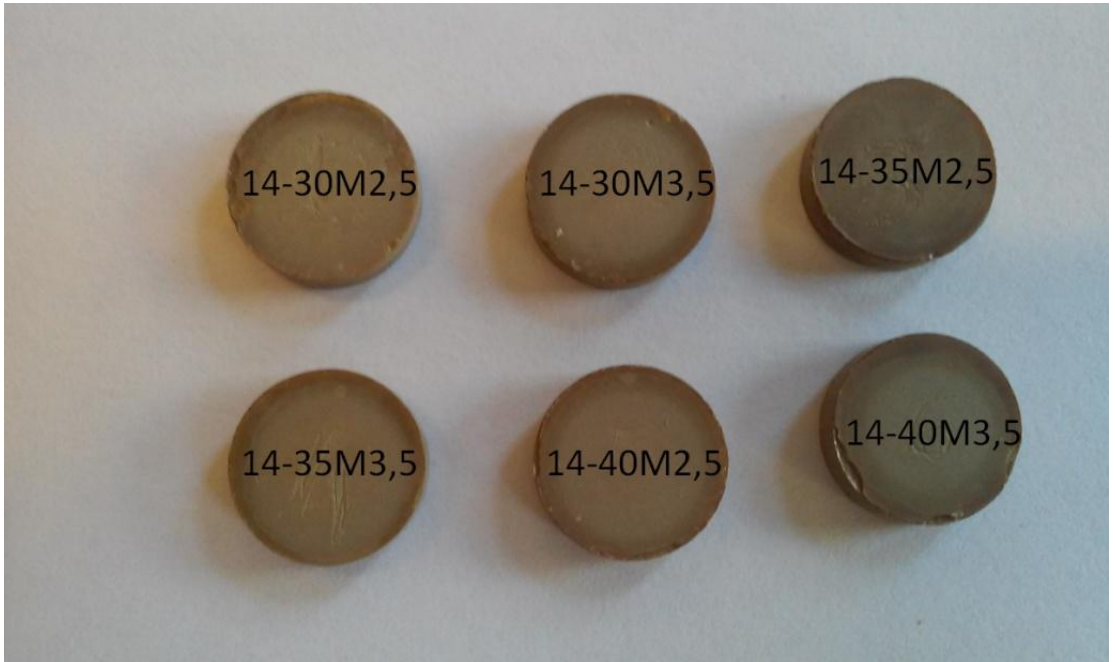
Şekil 8.25 : PVA katkılı TiO₂ granüllerin 1200°C’de basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin fotoğrafı.



Şekil 8.26 : PVA katkılı TiO₂ granüllerin 1200°C’de basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin fotoğrafı.

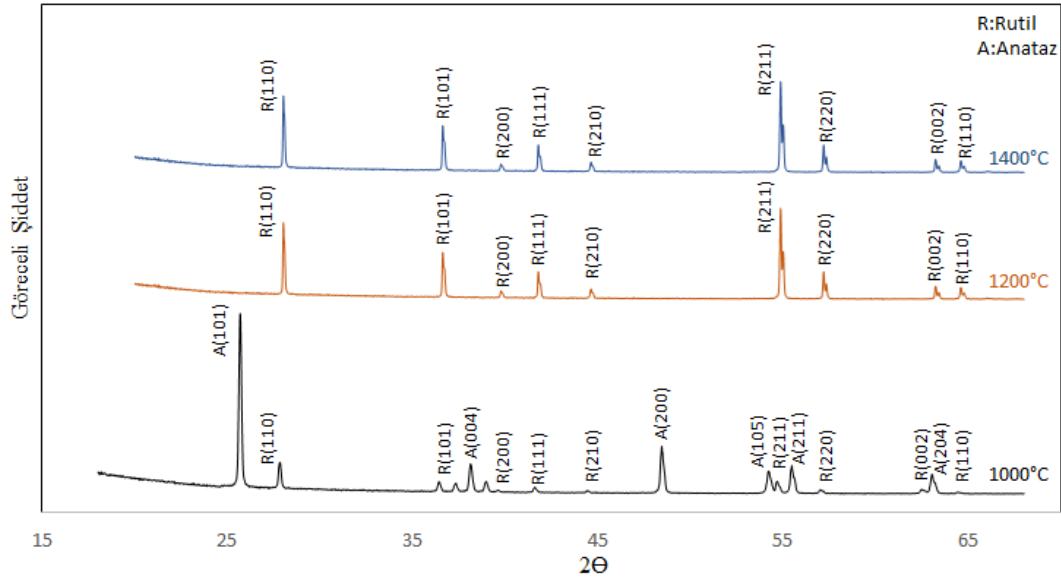


Şekil 8.27 : PVA katkılı TiO_2 granüllerin ve TiO_2 tozun $1400^\circ C$ 'de basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin fotoğrafı.



Şekil 8.28 : PVA katkılı TiO_2 granüllerin $1400^\circ C$ 'de basınçsız sinterleme yöntemi ile sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerin fotoğrafı.

Numunelerin sinterleme sonrası, hassas bir şekilde kesilerek ara yüzeyinden yapılan XRD analizleri ile elde edilen karakteristik pikler grafiği şekil 8.29’da verilmiştir. Grafik incelendiğinde 1000°C’de yapılan sinterleme sonucunda TiO₂-Anataz fazındaki başlangıç tozunun tamamının dönüşüm geçirmediği, sinterleme sonrası sistemde bir miktar bulunduğu görülmektedir. 1200 ve 1400°C’de sinterlenen numunelerin XRD sonuçları incelendiğinde sadece rutil fazının karakteristik pikleri görülmektedir. Bu da demektir ki sinterleme esnasında TiO₂-Anataz fazı tamamen yok olmuş, TiO₂-Rutil fazına dönüşmüştür . Bu da demektir ki 1200 ve 1400°C’lerde Gerçekleştirilen sinterleme süreçleri esnasında sistemdeki TiO₂ anataz fazının tamamı TiO₂-rutil fazına dönüşmüştür.



Şekil 8.29 : Sinterlenen numunelerin faz analiz sonuçları

9. SONUÇLAR

Tez çalışmasının ilk bölümünde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, nano TiO₂ başlangıç tozları püskürtmeli kurutma tekniği ile başarılı bir şekilde granülleştirilmiştir. Püskürtmeli kurutma yöntemi ile 9 farklı süreç parametresi kombinasyonu ile 13 farklı kompozisyon ve süreç tasarlanmış, tüm parametre değerleri için TiO₂ tozların granülasyonunda meydana gelen değişimler ve parametrelerin etkileri incelenmiş, sonuçlar rapor edilmiştir. Bu sonuçlar özetlenecek olursa;

Kompozisyon içeriğindeki PVA miktarının %3'e artırılmasıyla bozuk şekilli, kırık granüllerin miktarında azalma gerçekleşmiştir, granülleşmeden sistemde kalan toz miktarı neredeyse tamamen yok olmuştur, granül şekli yuvarlaklaşmış, tane boyut ve buyut dağılımında artış meydana gelmiştir. Bu değişimlerin nedenin kompozisyon içeriğindeki PVA miktarının artışıyla beraber doğru orantılı olarak tozların bağlanma kuvvetinde meydana gelen artıştır.

Besleme kompozisyonundaki katı oranının %20'den %35'e çıkarılmasıyla birlikte granül hataları azalmıştır. Ancak katı oranının %35'ten %40'a yükseltilmesiyle beraber granüllerde parçalanmalar ve şeklinde bozulmalar gözlemlenmiştir.

Kompozisyondaki (%) PVA oranı ve (%) katı oranı değişkenleri beraber karşılaştırılıp elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, optimum morfolojiye sahip, diğer numunelere kıyasla daha yüksek bağlanma mukavemeti sergileyerek granülleşmemiş toz miktarı ve parçalanmış granül miktarı en az katı oranı %35, PVA oranı %3 seçildiğinde elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, TiO₂ başlangıç tozlarının püskürtmeli kurutucuyla granülleştirilmesinin üretim sürecine ve nihai ürün özellikleri üzerinde son derece etkili olduğu açıkça ortaya koyulmuştur. Bu bölümden elde edilen sonuçlar özetlenecek olursa;

Yüzey enerjisi yüksek, düşük partikül boyutuna sahip TiO₂ tozları ile yapılan şekillendirme işlemi sonucu elde edilen yaş ürünlere kıyasla granülleştirilmiş TiO₂

tozları kullanılarak gerçekleştirilen süreçte hem şekillendirme işlemi daha kolay gerçekleştirilebilmiş, hem de süreç esnasında meydana gelen problemler engellenmiştir, böylece hata içermeyen yaş ürün eldesi sağlanmıştır.

Granülleştirilmiş tozlarla hazırlanan yaş numunelerin daha yüksek paketlenmeye dolayısıyla daha yüksek yaş yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür.

Püskürtmeli kurutma yöntemiyle hazırlanmış TiO_2 granüllerin basınçsız sinterleme yöntemiyle sinterlenmesi sonucu daha yüksek yoğunluğa sahip, hata miktarı daha az son ürünler elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Akkoca, O.** (1994). Seramik Birleřtirme Teknolojisi ve Yapısal Seramiklerin Lehimlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Arcasoy, A.** (1983). Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, *Seramik Anasanat Dalı Yayınları*.
- Arık, H.** (1996). Sepiyolitten Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyla Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Seramik Tozu Üretimi Parametrelerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi – Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-36.
- Arık, H. ve Süleyman, S.** (1996). Silisyum Nitrür Tipi Seramiklerin Üretilmesi ve Mekanik Özellikleri, I. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı, Gazi Üniversitesi Ankara, 247-263.
- Bailey, F.P. ve Black, K.J.T.** (1978). *Journal of Material Science*, **13**, 1606.
- Blake, M.** (1976). Geology and resources of titanium, Geological Survey Professional Paper.
- Bossmann, S. H., Gob, S., Siegenthaler, T.B., Andre, M., Ranjit, K.T., Willner, I.** (2001). An N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium-modified-titanium dioxide Photocatalyst for Water Remediation-observation and Application of Supramolecular Effects In Photocatalytic Degradation of Donor Organic Compounds, *Fres. J. Anal. Chem.* **371**: 621-628.
- Chowdhury, P., Harish C., Barshilia, N., Selvakumar, B., Deepthi, K.S., Rajam, Ayan Roy Chaudhuri, Krupanidhi, S.B.** (2008). The structural and electrical properties of TiO_2 thin films prepared by thermal oxidation, *Physica B*, **403**: 3718.
- Chevalier, J.** (2006) What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*; **27**: 535-43.
- Cook, Edward M.** (1991). Process Drying Practice, McGraw-Hill, New York.
- Covacci, V., Bruzzese, N., Maccauro, G., Andreassi, C., Ricci, G. A., Piconi, C., Marmo, E., Burger, W., Cittadini, A.** (1999). In vitro evaluation of the mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic. *Biomaterials*; **20**: 371-6.
- Ertuğ, B., Addemir, O.** (2003). Hegzagonal Bor Nitrür Seramik Tozlarının Temel Endüstriyel Üretim Yöntemleri. *İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Dergisi* 136. Sayı, s. 54-58.
- Çıracı, S.** (2006). *Bilim Ütopya Dergisi*, Nanoteknoloji özel sayısı, Ankara, Turkey.
- Dae-Joon, K., Ji-Young J.** (2007). Granule performance of zirconia/alumina composite powders spray-dried using polyvinyl pyrrolidone binder. *Journal of the European Ceramic Society*, **27** 3177–3182.

- Dorian, A. H. H., Charles C. S.** (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation, *J Mater Sci* **46**:855–874.
- Frank, S. N. , Bard, A. J.** (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder. *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1): 303-304.
- Fujishima, A., Honda, K.** (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **238**(5358): 37-38.
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A.** (2000). Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C*, **1**: 1-21.
- Ganapuram S., Hamidov A., Demirel, M. C., Bozkurt E., Kindap U., ve Newton A.** (2007). Erasmus Mundus Scholar's Perspective On Water And Coastal Management Education In Europe. International Congress-River Basin Management, March 22-24, 2007 Antalya, Turkey.
- Geçkinli, E.** (1991). İleri Teknoloji Malzemeleri. İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fak. Metalurji Müh. Bölümü, İstanbul.
- Girgin, İ.** (1983). İlmenitin Rutile Dönüştürülmesi Yöntemleri. Madencilik, cilt XXII 43-56, Sayı No:11 Ankara.
- Greed, N., Earnshaw, A.** (1997). Chemistry of the Elements second edition. School of Chemistry, University of Leeds, Elsevier, Sayfa:954.
- Greenwald, C.G. ve King, C.J.** (1981). The effects of design and operating conditions on particle morphology for spray-dried foods. *Journal of Food Process Engineering*, **4**, 171–187.
- Guozhong, C.** (2006). Nanoparticle and Nanomaterials. World Scientific Publishing Company Inc., Singapore.
- Gültekin, A., H.** (1993). Titanyum Mineral Yatakları, Kayaçalarda Titanyum İçeriği ve Bölümlenmesi. Geological Engineering, **42**, 21-37, İstanbul.
- Güner, Y.** (1987). Seramik. Gençlik Kitabevi A.S., İstanbul.
- Gülşen, G., Nc, M. N.** (2002). Thermal optical properties of TiO₂ films, *Optic. Mater.*, **18**: 373-381 (2002).
- Handscamb, C., Kraft, M., ve Bayly, A.** (2007). A new model for the drying of droplets containing suspended solids, Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering, **1** – 24.
- Handscamb, C., Kraft, M. ve Bayly, A.** (2008). A new model for the drying of droplets containing suspended solids after Shell formation, Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering, **1** – 45.
- Harry G. B., Gary, B., Joseph De V., Ann W. N.** (1992) Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients, **21**, Pages 659–691.
- Heller, A.** (1995). Chemistry and Applications of Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films. Accounts of Chemical Research, **28**(12): 503-508.
- Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M. ve Yokoyama, T.** (2007). Nanoparticle Technology Handbook. Elsevier, 622, Oxford.
- Ichikawa, Y., Akagawa, Y., Nikai, H., Tsuru, H.** (1992). Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic in vivo. J Prosthet Dent.
- Kahriman, A.** (2007). Teknik Seramikler ve Soğuk-Sıcak İzostatik Proseslerin İncelenmesi. Yüzey İşlemleri, 38-44, Sayı 52.
- Kaya, Ö.** (2002). Characterization of TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-gel Processing. Orta Dogu Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Kırmalı, Ö., Özdemir, A. D.** (2012). Zirconia-based Ceramics. *İnönü Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*; **2**: 15-18.

- Kingery, D., Chiang, Y.** (1997). Principles for Ceramic Science and Engineering. Physical Ceramics, Wiley & Sons, New York.
- Kurt, T.** (2002). Diyomit'ten Karbo-Termal İndirgeme ve Nitrürleme Yoluyula Silisyum Nitrür (Si_3N_4) Seramik Toz Üretimi. Gazi Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kuşkonmaz, N.** (1993). Pirinç Kabuğundan Silisyum Nitrür Tozunun Sentezi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-33.
- Kuşhan, Ş. R.** (2000). Si_3N_4 Başlangıç Tozlarının α -SiALON Seramiklerinin Mikroyapısına Etkisi. Anadolu Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1-41.
- Kwapińska, M. ve Zbiciński I.,** (2005). Prediction of final product properties after cocurrent spray drying. *Drying Technology*, **23**, 1653–1665.
- Li, W., Ni, C., Lin, H., Huang, C. P., Shah, S. I.** (2004). Size dependence of thermal stability of TiO_2 nanoparticles. *J. Appl. Phys.* 96(11): 6663.
- Li, X.Z., Li, F.B.** (2001). Study of Au/Au^{3+} - TiO_2 Photocatalysts Towards Visible Photooxidation for Water and Waste Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.***35**: 2381-2387.
- Lukasiewicz, S.** (1991). Granulation and Spray Drying, Ceramic and Glasses, ASM International.
- Matsunaga, T., Tomada, R., Nakajima, T., Wake, H.** (1985). Photochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders. *FEMS Microbiology Letters*, 29(1-2): 211–214.
- Matthews, R.W.** (1986). Photocatalytic Oxidation of Chlorobenzene in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Journal of Catalysis*, 97(2): 565-568.
- Mazzoni, A. D., Aghetti, E. F.** (1998). Mechanism of the carbonitriding reactions of SiO_2 - Al_2O_3 minerals in the Si-Al-O-N system. *Applied Clay Science*, **12**, Number 6, s. 447-461.
- Miao, L., Tanemura, S., Kondo, Y., Iwata, M., Toh, S., Kaneko, K.** (2004). Microstructure and Bactericidal ağabeylity of Photocatalytic TiO_2 Thin Films Prepared by rf Helicon Magnetron Sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 238: 125-131.
- Michael D.** (2002). Tousey The Granulation Process Pharmaceutical Technology, Tableting & Granulation.
- Nanoteknoloji Strateji Grubu.** (2004). 2023 Projesi. Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri. Tübitak, Ankara.
- Naturajan, C., Funaga N., Nogami, G.** (1998). Titanium dioxide thin film deposited by spray pyrolysis of aqueous solution. *Thin Solid Films*, 322: 6-8.
- O'Connell, M. J.** (2006). Carbon Nanotubes Proper tiesand Applications. Chapter1, 6-7, CRC Press Taylor & Francis Group, Newyork, USA.
- Okay, A., C.** (1967). Mineral Bilim. İstanbul Sahoo, S200-205.
- Ou, Y., Lin, J.D., Zou, H.M., Liao, D.W.** (2005). Effectt of surface modification of TiO_2 with ascorbic acid on photocatalytic decolorization of an azo dye reactions and mechanisms. *Journal of Molecular Photocatalysis A: Chemical*, 241: 59-64

- Özdemir E.** (2009). Püskürtmeli Kurutucuda Disodyum Oktaborat Tetrahidrat Üretimi ve Modelleme Çalışmaları, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Parveen, S. ve Panda, J. J.** (2007). The present and future of nanotechnology in human healthcare. *Nanomedicine*, Vol. **3**; pp.20-31.
- Perry R., H., Gren D.,W.** (1999). Perry's Chemical Engineering Handbook, 7th. Ed., Mc Graw-Hill Companies, New York.
- Rajh T., Nedeljkovic J. M., Chen L.X., Poluektov, O., Thurnauer, M. C., J.** (1999). Improving Optical and Charge Separation Properties of Nanocrystalline TiO₂ by Surface Modification with Vitamin C. *Phys. Chem. B*,103: 3515-3519
- Shong, C. W., Haur, S. C. ve Wee, A. T.** (2010). Science at the Nanoscale. Pan Stanford publishing.
- Sienko, M., J. ve Plane, A., R.** (1976). Chemistry: Principle and Properties. 363-364p.
- Stupp, S. I., Bawendi, M., Beebe, D., Car, R., Chiang, S., Gray, D., Heller, M., Hess, K., Iafate, G., Jelinski, L., Jenks, T. S., Kuekes, P., Murray, C., Sohn, L., Sudarshan, T. S. ve Theis, T. N.** (2002). Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative. National Academy Press, 68, Washington D.C.
- Şahin, F. Ç.** (1997). Kaolinden Karbotermal Redüksiyon ve Nitrürleme ile Sinterlenebilir β -Sialon Tozlarının Sentezi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi - Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Şam, E., D., Ürgen, M., Tepehan, F., Z.** (2007). TiO₂ Fotokatalistleri. *İTÜ Dergisi*, Cilt:6, Sayı:5-6, 81-92, İstanbul.
- Toplan, H. Ö.** (2006). İleri Teknoloji Seramikleri, Ders Notu, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- Walton, D. ve Mumford, C.** (1999). Spray dried products-characterization of particle morphology. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers Part A*, **77**, 21-37
- Walton, D. ve Mumford, C.** (1999). The morphology of spray-dried particles-the effect of process variables upon the morphology of spray-dried particles. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers Part A*, **77**, 442-460
- Yaralı, Y. ve YILMAZ, S.** (2004). Seramik Kompozit Malzemeler. *Metal Makine*, 150, 468-476.
- Yılmaz, S.** (2007). Seramik 2, Ders Notu, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya.
- Ventra, M. D., Evoy S., Heflin R. J.** (2004). Introduction to Nanoscale Science and Technology. 103-180, Springer, New York, USA
- Zang, L., Macyk, W., Lange, C., Maiser, W. F., Antonius, C., Meissner, D., Kisch, H.** (2000), Visible-Light Detoxification and Charge Generation By Transition Metal Chloride Modified Titania. *Chem.-Eur.J.*, **2**: 379-384.
- Zhang, S.X., Kundaliya, D. C., Yu, W., Dhar, S., Young, S. Y., Salamanca-Riba, L. G., Ogale, S. B., Vispute, R. D., Venkatesan, T.** (2007). Niobium doped TiO₂: Intrinsic transparent metallic anatase versus highly resistive rutile phase", *J. Appl. Phys*, 102(1): 013701.

Zheng, S. K., Wang, T. M., Hao, W. C., Shen, R. (2002), Improvement of photocatalytic activity of TiO₂ by Sn implantation, Vacuum, 65: 155-159.

Weimer, A.W. (1997). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. Chapman and Hall, London.

(Url-1)<http://www.icis.com/resources/news/2007/11/07/9076547/titanium-dioxide-tio2-production-and-manufacturing-process/> Alındığı Tarihi: 25.08.2014

(Url-2) www.rsc.org/learn-chemistry Alındığı Tarihi: 25.08.2014

(Url- 3) <http://v.pl.3.eu-norm.org/index.pdf> Alındığı Tarihi: 25.08.2014

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:Celal AVCIOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: Tekirdağ, 7/11/1986

Lisans: Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü.

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Anabilim Dalı, Seramik Mühendisliği Programı.

E-Posta: celalavcoglu@yahoo.com