

NANOKRİSTAL ZİRKONYA – SİLİKA
KOMPOZİT TOZLARININ SÜPERKRİTİK CO₂
YÖNTEMİYLE SENTEZİ VE TOPAKLANMA
PROBLEMİNİN ÖNLENMESİ

İsmail ÜZÜLMEZ

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran - 2012

NANOKRİSTAL ZİRKONYA – SİLİKA KOMPOZİT TOZLARININ SÜPERKRİTİK CO₂
YÖNTEMİYLE SENTEZİ VE TOPAKLANMA PROBLEMİNİN ÖNLENMESİ

İsmail ÜZÜLMEZ

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Haziran - 2012

KABUL ve ONAY SAYFASI

İsmail ÜZÜLMEZ'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Nanokristal Zirkonya - Silika Kompozit Tozlarının Süperkritik CO₂ Yöntemiyle Sentezi ve Topaklanma Probleminin Önlenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..... / /2012

Üye : Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Üye : Doç. Dr. Mustafa AYDIN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Faruk EBEOĞLUGİL

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulunun/...../2012 gün vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

NANOKRİSTAL ZİRKONYA – SİLİKA KOMPOZİT TOZLARININ SÜPERKRİTİK CO₂ YÖNTEMİYLE SENTEZİ VE TOPAKLANMA PROBLEMİNİN ÖNLENMESİ

İsmail ÜZÜLMEZ

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

ÖZET

Nano boyutta toz sentezlerken dikkat edilecek en önemli nokta, tozların topaklanmasını önlemektir. Yüksek yüzey alanına sahip olan nanopartiküller çok kolay topaklanabilmektedir. Buda toz üretimi esnasında yaşanan en büyük teknolojik problem olarak ortaya çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında süperkritik CO₂ yöntemiyle nanokristal ZrO₂-SiO₂ kompozit tozları başarılı bir şekilde sentezlenmiş, topaklanma problemi kontrol altına alınmış ve tetragonal zirkonya fazının geniş bir sıcaklık aralığında kararlı kalması sağlanmıştır.

Nanokristal ZrO₂-SiO₂ kompozit tozlarını süperkritik CO₂ yöntemiyle sentezlemek için başlangıçta hazırlanan solüsyona herhangi bir ilave yapılmadan topaklanma derecesi değeri 5'e kadar düşürülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Nanokristal, Nanotoz, Silika, SiO₂, Süperkritik CO₂, Topaklanma, Zirkonya, ZrO₂.

**THE SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE ZIRCONIA - SILICA COMPOSITE
POWDERS WITH SUPERCRITICAL CO₂ METHOD AND THE PREVENTION OF
AGGLOMERATION PROBLEM**

İsmail ÜZÜLMEZ

Ceramic Engineering, Master Thesis

Thesis Advisor: Prof. Dr. Hasan GOCMEZ

SUMMARY

The most fundamental concerns during the synthesis of nanopowder is to prevent the powder from agglomeration. Nanoparticles having high surface area tend to agglomerate very easily. This , thus, emerges as the biggest technological problem.

In this study, nanocrystalline ZrO₂-SiO₂ composite powder was successfully synthesized by using supercritical CO₂ method, and agglomeration problem of this powder was under control, and tetragonal zirconia phase was stabilized at a wide range of temperature.

In order to synthesize nanocrystal ZrO₂-SiO₂ composite powder via supercritical CO₂ method, the degree of agglomeration was decreased to 5 without any additions to the initial solution.

Keywords: Agglomeration, Nanocrystalline, Nanopowder, Silica, SiO₂, Supercritical CO₂, Zirconia, ZrO₂.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimin sırasında tecrübe ve deneyimlerini esirgemeyen ve akademik gelişimimi sağlayan danışman hocam Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ'e, finansal desteğinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumuna (TÜBİTAK, 107M367 nolu proje), Seramik Mühendisliği bölümü öğretim elemanları ve yüksek lisans öğrencilerine, ayrıca sonsuz sevgi ve destekleri ile her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. NANOTEKNOLOJİ VE NANOMALZEME	2
2.1. Nanoteknoloji Alanları	2
2.2. Doğada Nanoteknoloji	3
2.3. Nanokristal Malzemeler ve Özellikleri	3
2.4. Nanomalzemelerde Topaklanma ve Önlenmesi	6
3. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN	8
3.1. Süperkritik Akışkan Hal	8
3.2. Süperkritik Reaksiyonlarda Kullanılan Akışkanlar	10
3.2.1. Süperkritik su	10
3.2.2. Süperkritik alkol.....	10
3.2.3. Süperkritik karbondioksit (CO ₂)	11
3.3. Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları.....	12
3.4. Süperkritik Karbondioksit Yöntemiyle Nanotoz Sentezi	12
3.5. Süperkritik Akışkan Yönteminin Avantajları	15
3.6. Süperkritik Akışkan Yönteminin Avrupa Standartlarında Değerlendirilmesi	16
3.7. Malzeme Bilimi Açısından Süperkritik Yöntemin Uygulanabilirliği	17
3.8 Süperkritik Akışkan Yönteminin Kullanım Alanları	19
4. KOMPOZİT MALZEMELER.....	21
4.1. Zirkonya	21
4.1.1. Zirkonya bazlı seramiklerin kullanım alanları	22
4.1.2. Zirkonyanın kristal yapıları	23
4.1.2.1. Monoklinik zirkonya.....	24
4.1.2.2. Tetragonal zirkonya.....	25

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devamı)

	<u>Sayfa</u>
4.1.2.3. Kübik zirkonya.....	26
4.2. Silika	27
4.2.1. Silikanın kullanım alanları	27
4.2.2. Silikanın yapısal formu ve polimorfları	28
5. DENEYSEL YÖNTEM	30
5.1. Zirkonya – Silika Tozlarının Süperkritik Karbondioksit Yöntemiyle Sentezi	30
5.2. Analiz Teknikleri	32
5.2.1. X-Işınları kırınım (XRD) yöntemi ile faz analizi	32
5.2.2. Raman spektroskopisi çalışması	32
5.2.3. Fiziksel analizler	32
5.2.3.1. Yüzey alanı ölçümleri	32
5.2.3.2. Toz yoğunluklarının belirlenmesi.....	33
5.2.3.3. Sinterlenmiş malzemelerin yoğunluklarının belirlenmesi.....	33
5.2.3.4. Tozların topaklanma derecesinin (N) tanımlanması.....	33
5.2.4. Mikroyapı analizleri	34
5.2.4.1. Taramalı elektron mikroskop çalışmaları	34
5.2.4.2. Geçirimli elektron mikroskop çalışmaları.....	34
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Yoğun polikristal birincil partiküllerin topaklanması.....	7
3.1 Maddenin 4 hali(Katı, Sıvı, Gaz ve Süperkritik) için faz diyagramı	9
3.2 GAS yöntemi ile toz sentezinin temel basamakları	14
3.3 Süperkritik CO ₂ yöntemiyle toz sentezi süreci	14
3.4 Sürdürülebilir üretim planı için ekonomi, toplum ve çevre ilişkisi.....	16
3.5 Uygulanabilir yöntem için gerekli olan 4 adım.....	17
3.6 0.5 litrelik reaksiyon kabına sahip pilot SKA yöntem düzeneği	18
3.7 4 litrelik reaksiyon kabına sahip pilot SKA yöntem düzeneği	19
3.8 50 litrelik reaksiyon kabına sahip pilot SKA yöntem düzeneği	19
4.1 Monoklinik, tetragonal ve kübik formların şematik gösterimi.....	23
4.2 Monoklinik zirkonya kristal yapısının şematik gösterimi.....	24
4.3 Tetragonal zirkonya kristal yapısının şematik gösterimi.....	25
4.4 Transformasyon-sertleşme mekanizmasının şematik çizimi	26
4.5 Kübik zirkonya'nın şematik gösterimi.....	27
4.6 Kristobalitin kristal yapısının şematik gösterimi	29
5.1 Süperkritik CO ₂ yönteminde kullanılan cihaz.....	31
6.1 1000 °C'de kalsine edilen ZS1 ve ZS3 kodlu tozların X-ışını kırınımları	35
6.1 (a) ZS1 ve (b) ZS3 kodlu ham numunelerin, 1000°C'de kalsine edilen (c) ZS3 kodlu tozların SEM görüntüleri.....	36
6.2 ZS4 kodlu numunenin farklı sıcaklıklardaki faz analizleri	38
6.3 1000°C'de kalsine edilen ZS4 kodlu numunenin SEM görüntüleri	39
6.4 1000°C'de kalsine edilen ZS4 kodlu numunenin TEM görüntüleri	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Nanomalzemelerin sınıflandırılması.	5
2.2 Özelliklerine göre nanomalzemeler ve uygulama alanları	6
3.1 Maddenin halleri.	8
3.2 Farklı alkollerin kritik sıcaklık ve basınç değerleri.....	10
4.1 Monoklinik, tetragonal ve kübik formların kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri.	24
5.1 Seramik yapıcı başlangıç kimyasalları.....	31
5.2 Süperkritik yöntem ile $ZrO_2 - SiO_2$ toz sentezinin gerçekleştirildiği deneysel şartlar.....	31
6.1 Süperkritik yöntem ile sentezlenen SiO_2-ZrO_2 kompozit tozların yoğunlukları, yüzey alanları, boyutları ve topaklanma dereceleri.....	36
6.2 ZS4 kodlu deneyin gerçekleştirildiği süperkritik şartlar.	37
6.3 SiO_2-ZrO_2 (ZS4) tozunun yüzey alanı, boyutu ve topaklanma derecesi.	39
6.4 ZS1, ZS2 ve ZS4 kodlu numunelerin yüzey alanları, kristal boyutları ve topaklanma dereceleri.	40

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
B	pikin yarı yüksekliğindeki genişlik
C	Absorpsiyon ısısı ile ilgili sbt
°C	Santigrat derece
c	Çatlak uzunluğu
d _{BET}	Yüzey alanından hesaplanan toz boyutu (nm)
d _{XRD}	X-ışınları ile hesaplanan ortalama kristal boyutu (nm)
E	Elastik modülü
GPa	GigaPaskal
H _V	Visker sertliği
K _{IC}	Kırılma tokluğu
N	Topaklanma derecesi
P	Numuneye batırılan ucun yükü (Newton)
pH	Çözeltinin asitlik veya baziklik derecesi
P _o	Toplam basınç
S	Yüzey alanı (m ² /gr)
V	Absorplanan gazın hacmi
V _m	Tek tabakadaki absorplanan gazın hacmi
X	P/P _o
Y	Geometrik faktör
η	Viskozite
θ	Bragg açısı
λ	Dalga boyu (nm)
ρ	Yoğunluk (gr/cm ³)
σ	Mukavemet

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
BET	Brunauer-Emmett-Teller Eşitliği
CO ₂	Karbondioksit
D	Vickers izin ortalama köşegen uzunluğu
SCF	Süperkritik akışkan
P _c	Kritik basınç değeri
T _c	Kritik sıcaklık değeri
XRD	X-ışınları kırınımı
TEOS	Tetraetilortosilikat
NSF	Ulusal Bilim Kurumu

1. GİRİŞ

Malzemelerde boyut küçüldükçe malzemelerin özellikleri gelişmektedir ve bu yüzden nanoteknolojiye yapılan yatırım her geçen yıl artmaktadır. Ulusal bilim kurumunun (National Science Foundation, NSF) yaptığı açıklamaya göre 2015 – 2020 yılları arasında Amerika Birleşik Devletlerinde (ABD) nanoteknoloji pazarının 1 Trilyon \$'a ulaşacağı beklenmektedir. Şu anda nanoteknolojiye yapılan yatırım ABD'de 720 Milyon \$, tüm dünyada ise 2 Milyar \$'dır.

Literatürde çeşitli sentez yöntemleriyle nano boyutta toz üretimi ile karşılaşılmaktadır, fakat Süperkritik akışkan yöntemiyle toz sentezi çok fazla bulunmamaktadır. Süperkritik akışkanlar, kritik basınç ve sıcaklık değerlerinin üzerinde yapılan basınç ve sıcaklık değişimleriyle farklı özelliklerde toz üretimine olanak sağlamaktadır. Süperkritik şartlarda akışkan olarak su, alkol ve karbondioksit kullanılmaktadır. Ucuz olması, alev almaması, kimyasal kararlılığı ve zararsız olmasıyla CO₂ sıkça çözücü olarak kullanılmaktadır.

Nano malzemelerin gelişmiş özelliklerinin yanında, nanoboyutun getirmiş olduğu dezavantaj olarak topaklanma problemi ile karşılaşılmaktadır. Topaklanma yüksek yüzey enerjisine sahip tozların birbirlerini çekmesiyle meydana gelmektedir ve tozun yüzey alanını düşürerek malzemenin özelliklerinin kötüleşmesine sebep olmaktadır. Bu yüksek lisans çalışmasında süperkritik karbondioksit yöntemiyle farklı kritik sıcaklık ve basınç değerlerinde nanokristal ZrO₂ – SiO₂ kompozit tozların üretilmesi ve üretilen bu nanotozların topaklanma probleminin herhangi bir ilave katkı yapmadan, operasyonel adımları arttırmadan önlenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

2. NANOTEKNOLOJİ VE NANOMALZEME

Nano kelimesi Yunanca “nannos” kelimesinden gelir ve “küçük yaşlı adam veya cüce” demektir. Günümüzde nano, teknik bir ölçü birimi olarak kullanılır. 1 nanometre (nm), 1 metrenin (m) milyarda birine eşittir. Bir malzeme 100 nm ve daha küçük boyutta tozlardan meydana gelmiş ise nanomalzeme olarak adlandırılır.

Nanoteknoloji kelimesi ise 1974 yılında Tokyo üniversitesinden Nario Taniguchi tarafından 1 nm doğruluk ve hassaslığında ultra ince üretim teknolojisi olarak tanımlanmıştır.

2.1. Nanoteknoloji Alanları

Günümüzde nanoteknoloji kıyafetten havacılık ve uzay sanayisine, tıptan moleküler elektroniğe kadar hayatımızın hemen her yerinde kullanılmaya başlamıştır. Önümüzdeki 10 yılda nanoteknoloji alanına yapılması beklenen yatırımlarla her alanda nanoteknolojinin karşımıza çıkması beklenmektedir. Nanoteknoloji kullanım alanları kısaca;

- Nanokristalin malzemeler
- Nanotanecikler
- Moleküler elektronikler
- Kuantum noktaları
- Nanokapsüller
- Nanogözenekli malzemeler
- Nanofiberler
- Nanoçubuklar
- Fullerenler
- Nanoakışkanlar
- Nanofotonik
- Nano-optikler
- Nanomagnetikler
- Nanolithografi

- Nanotüpler
- Nanoyaylar
- Nanokemerler
- Nanotıp
- Nanobiyo olarak sıralanabilir.

2.2. Doğada Nanoteknoloji

Doğadaki birçok bitki ve hayvan nanoteknolojinin getirdiği özelliklere doğuştan sahiptir. Bu özellikleri sayesinde doğadaki tehlikelerden korunurlar ve yaşamlarını bu özellikleri sayesinde sürdürürler.

Bu özelliklere sahip bazı canlılar;

Kertenkele: Kertenkele ayaklarındaki elastik nano tüyler sayesinde duvar üzerine yapışma özelliğine sahiptir.

Lotus Çiçeği: Yüzeyinde hidrofobik mikro ve nano noktalara sahiptir. Bu noktalar sayesinde lotus çiçeği kendi kendini temizleme özelliği taşır.

Güve gözü: Güveler nano yumrular sayesinde görünmezler.

Kum keleri, Kum balığı: Nano eğikler sayesinde aşınmayı ve sürtünmeyi azaltan bir yapıları vardır. Böylece kum içine gömülürken kumun derilerine zarar vermesi engellenmiş olur, parlaklıklarını korurlar ve aşınmazlar.

Karanlık böceği: Mikro benekleri sayesinde çiğleri toplarlar.

Köpek balığı: Köpek balığı pulları uzunlamasına mikro yivler sayesinde türbülansı azaltır.

Su örümceği: Mikro tüyleri sayesinde kuru kalabilme özelliğine sahiptir.

2.3. Nanokristal Malzemeler ve Özellikleri

Nanokristal malzemeler kristal boyu 100 nm'den küçük boyutlardaki malzemeler olarak tanımlanabilir. Çok küçük tane boyutlarından dolayı, nanokristalin malzemeler, iri taneli malzemelerle karşılaştırıldığında, daha farklı ve genellikle çok iyileştirilmiş özellikler gösterirler.

Bu özellikler,

- artan mukavemet ve sertlik,
- yüksek yayınm,
- daha yüksek elektrik direnci,
- artan özgül ısı,
- daha yüksek termal genişleme katsayısı,
- daha düşük termal iletkenlik ve
- üstün nitelikli yumuşak manyetik özellikler olarak belirtilebilir.

Nanomalzemelerin optik adsorpsiyon, erime noktası, elektrik ve termal iletkenlik gibi spesifik özellikleri yapısındaki maddelere bağlıdır. Bu spesifik özellikleri yüzey alanları ile ilgilidir. Tane boyu küçüldükçe yüzey enerjisi artmakta ve sinterlenebilme özelliği artmaktadır. Nanokristal malzemeler şekilleri ve yapıları bakımından farklılık gösterir; küresel, tabakalı v.b. şekillerde olabilirler (Edelstein and Cammanata, 1996).

Genel olarak, nanokristal malzemeler geniş bir uygulama alanına sahiptir ve gelecek için potansiyeli yüksek malzemelerdendir. Manyetik özellikler (yalıtım, ferroelektrik, piezoelektrik, yarı iletken iyon iletim malzemesi), optik özellikler, kimyasal özellikler (nem, kataliz taşıyıcı, organik katalizör, elektrot), termal özellikler, mekanik özellikler (kesme araçları, aşınma dayanım malzemesi, sıcaklık dayanımlı malzeme) ve biyolojik özellikler (çok çeşitli implantlar, hidroksiapatitbiyo-cam) nanokristal malzemelere özgüdür (Çağlar, 1999).

Nanomalzemeler boyuta, faz kompozisyonuna ve üretim proseslerine göre değişik biçimde sınıflandırılabilir. Çizelge 2.1'de nanomalzemelerin bu özelliklere göre sınıflandırılması verilmiştir. Zhang'ten uyarlanan bu çizelgenin üretim prosesleri kısmına süperkritik faz reaksiyonu sonradan eklenmiştir.

Çizelge 2.1 Nanomalzemelerin sınıflandırılması (Zhang, 2004).

Sınıflandırma	Örnek
Boyutsal	
Üç boyutlu < 100 nm	- Partiküller
İki boyutlu < 100 nm	- Fiberler
Tek boyutlu < 100 nm	- Kaplamalar
Faz Kompozisyonu	
Tek fazlı katılar	- Kristaller
Çok fazlı katılar	- Matrikskompozitler, kaplanmış partiküller
Çok fazlı sistemler	- Kolloidler
Üretim Prosesleri	
Gaz faz reaksiyonu	- Yoğunlaştırma
Sıvı faz reaksiyonu	- Sol- Jel, hidrotermel
Mekaniksel prosesler	- Öğütme, plastik deformasyon
Süperkritik faz reaksiyonu	- Süperkritik Akışkan

Nanomalzemeler çok iyi manyetik, optik, mekanik, biyolojik ve kimyasal özelliklere sahiptir. Çizelge 2.2'de bu özelliklere sahip nanomalzemeler ve uygulama alanları görülmektedir.

Nanomalzemeler yüksek yüzey alanına sahip malzemelerdir. Bu sebepten dolayı topaklaşma eğilimi gösterirler. Nanomalzemelerde topaklaşma yumuşak topaklaşma ve sert topaklaşma olarak iki farklı şekilde bulunur (Edelstein and Cammanata, 1996; Luther, 2004).

Topaklanmış malzemeler mukavemeti ve sertliği düşürür. Yüzey enerjisinin azalmasından dolayı malzemenin sinterlenmesini zorlaştırır (Zeng and Guo, 1998).

Nanomalzeme üretiminde karşılaşılan en önemli sorunlardan biri topaklaşma problemidir. Topaklaşma problemi farklı sentez yollarıyla ve farklı yüzey modifiye edici katkılarla önlenmeye çalışılır.

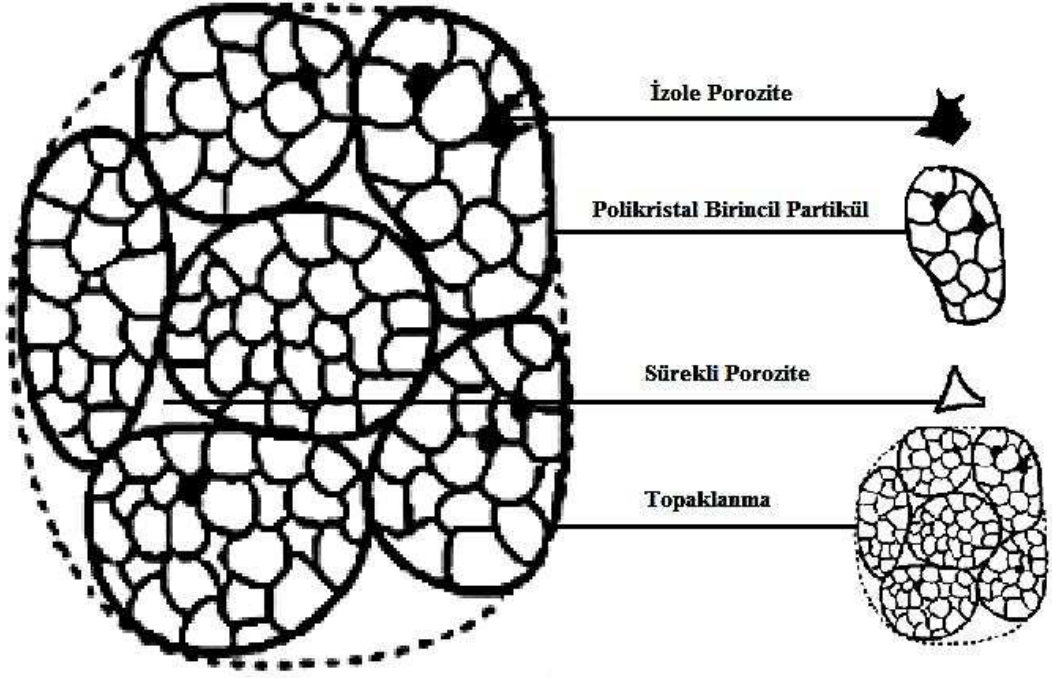
Çizelge 2.2 Özelliklerine göre nanomalzemeler ve uygulama alanları (Luther, 2004)

Özellikler	Malzeme	Uygulamaları
Manyetik	Yumuşak ferrit	Sıcaklık sensörleri
	Sert ferrit	Güç motorları
Optik	Yarı saydam alümina	Yüksek basınçlı sodyum buharlanmaları Lazer malzemeleri
	Yarı saydam $Y_2O_3-ThO_2$ seramikler	
Mekaniksel	ZrO_2, Al_2O_3	Kesici uçlar
Biyolojik	Alümina seramikler	Kemiklerde
Kimyasal	ZnO, Fe_2O_3, SnO_2	Gaz sensörleri
		Florokarbon dedektörleri

2.4. Nanomalzemelerde Topaklanma ve Önlenmesi

Genel anlamda topaklanma, birincil partiküllerin birbirine yüzey kuvveti, sıvı ya da katı köprüsü yardımıyla birbirine yaklaşarak oluşmuş toplu yığın olarak adlandırılır. Şekil 2.1’de yoğun polikristal birincil partiküllerin topaklanması gösterilmiştir.

Birincil partiküller, bağımsız veya ayrılmış, düşük poroziteli tek veya çok kristalden oluşabilir. Birincil partikül, tozun net bir şekilde yüzeyini tanımlayan en küçük birimdir. Topaklanma, yumuşak ve sert olmak üzere iki sınıfta incelenebilir. Yumuşak topaklanma genelde zayıf kuvvetlerle birbirine bağlıdır ve ultrasonik karıştırma yardımıyla sıvı içinde birincil partiküllerine ayrışabilir. Sert topaklanma da ise partiküllerin birbirine kimyasal bağlanması olayı söz konusudur. Ultrasonik karıştırma ile bölünmezler. Bu yüzden seramiklerde mikroyapı hatalarının oluşumuna sebep olurlar (Rahaman, 1995).



Şekil 2.1 Yoğun polikristal birincil partiküllerin topaklanması

Topaklanan malzemenin içinde oluşan poroziteler yaş yoğunluğu düşürür ve bu da seramik malzemenin istenilen sinterleme yoğunluğuna veya teorik yoğunluğa ulaşmasını zorlaştırır. Topaklanma esnasında oluşan partikül yığınlarının kümeleşmesi ve belli bir kritik boyutun üzerindeki büyük poroziteler sinterlemeyi olumsuz etkiler. Bu kritik porozite boyutunu sıcaklık, saflık gibi parametreler belirler. Öğütme ve dağıtıcı eklemede başarılı olunmazsa, sinterleme sonrası kalan porozitelerden dolayı mukavemet düşecektir.

Topaklanmayı sağlayan Van der Waals kuvvetine karşı partiküller arasına itme kuvveti yaratılarak topaklanma önlenir. Bu itme kuvvetleri elektrostatik, sterik ve elektrosterikkolloit yöntemlerini kullanılarak elde edilir. Seramik şekillendirme olarak döküm tekniklerini kullanacaksa, slip ya da süspansiyon üzerinde bu itme kuvvetlerinin mutlaka oluşturulması gerekmektedir. Ancak, bu sayede şekillendirme esnasında topaklanma önlenir (Lewis, 2000).

3. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN

Gündelik hayatta maddeler genel olarak katı, sıvı ya da gaz halinde bulunur, ancak Dünya dışında, evrendeki maddenin %99'u plazma (iyonlaşmış gaz) halindedir.

Madde, istenildiğinde ortam şartları elverişli hale getirilerek bir halden diğerine geçirilebilir. Maddenin genel olarak bilinen 4 halinin dışında 17 adet daha olmak üzere toplamda 21 adet hali bulunmaktadır. Bunlar; klasik haller, düşük enerji halleri, yüksek enerji halleri ve diğerleri olmak üzere 4 ana başlık altında toplanabilir. Maddenin halleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Maddenin süperkritik akışkan hali yüksek enerji hallerindedir.

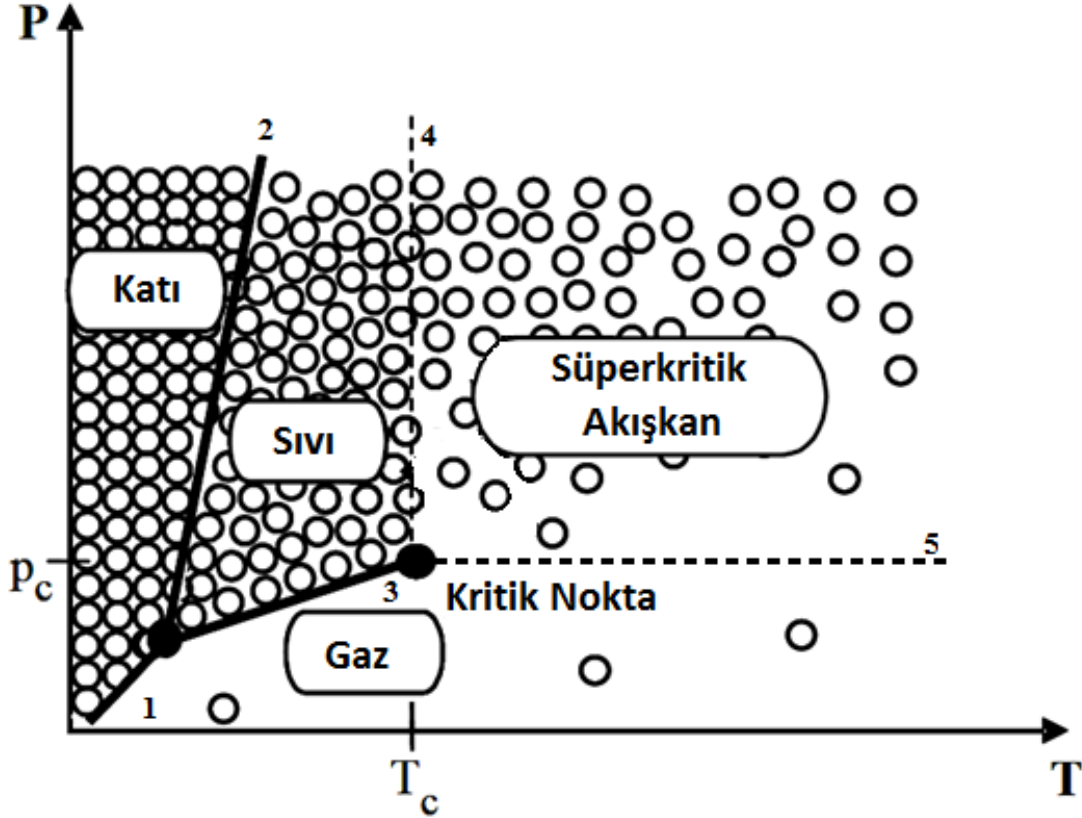
Çizelge 3.1 Maddenin halleri.

Klasik Haller	Düşük Enerji Halleri	Yüksek Enerji Halleri	Diğer Haller
Katı	Bose-Einstein yoğunlaşması	Dejenere madde	Kolloit hali
Sıvı	Fermiyonik kondensatları	QCD maddesi	Cam hali
Gaz	Quantum Hall Hali	Quark-gluon plazma hali	Sıvı kristal hali
	Rydberg molekülü	Plazma (iyonlaşmış gaz) hali	Manyetik düzenli hali
	İlginç madde	Süperkritik akışkan hali	Sicimsi sıvı
	Süperakışkan hali		Süpercam
	Süperkatı hali		

3.1. Süperkritik Akışkan Hal

Maddeler belirli bir kritik sıcaklık ve kritik basınç değerinin üstünde ki değerlere maruz kaldığında süperkritik akışkan dediğimiz farklı bir hal alırlar. Süperkritik akışkanlar kritik basınç (PC) ve sıcaklık (TC) noktalarının üzerinde kendilerine özgü davranışları olan maddelerdir (Subra, 1999).

Evrende yer altı volkanlarında ve diğer gezegenlerin atmosferlerinde süperkritik hal görülmektedir. Şekil 3.1’de maddenin 4 hali için (katı, sıvı, gaz ve süperkritik) faz diyagramı gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Maddenin 4 hali (Katı, Sıvı, Gaz ve Süperkritik) için faz diyagramı (Aymonier et al, 2003)

1: Katı-Gaz faz sınırı 2: Katı-Sıvı faz sınırı 3: Sıvı-Gaz faz sınırı 4: Sıvı-Süperkritik faz sınırı 5: Süperkritik-Gaz faz sınırı.

Yukarıdaki şekilde katı ile gaz arasındaki faz sınırı görülmektedir (1). Belirli bir sıcaklık ve basınç değerinin üzerine çıktığında katı ile gaz arasındaki faz sınırı kaybolmakta ve katı-sıvı (2) ve sıvı-gaz (3) olmak üzere 2 adet yeni faz sınırı oluşmaktadır. Sıcaklık ve basınç değerleri kritik seviyenin üstüne çıktığında ise sıvı ile gaz arasındaki faz sınırı kaybolmakta ve sıvı-süperkritik (4), süperkritik-gaz olmak üzere (5) 2 adet faz sınırı daha oluşmaktadır. Süperkritik akışkanların sahip olduğu özellik; sıvıların ve gazların özelliklerinin birleşimi şeklindedir. Yani gazların viskozite ve yayılabilme gibi özellikleriyle sıvıların yoğunluk özelliklerinin tek bir maddede buluşma halidir.

Akışkanların kritik değerleri üzerindeki farklı değerlerde çalışılarak süperkritik akışkanın yoğunluk, viskozite, yayılabilirlik, bileşenlerin çözünürlüğü gibi özellikleri geniş bir aralıkta değiştirilebilir. Süperkritik akışkanın özelliklerinin böyle geniş bir aralıkta ayarlanabilmesi farklı ortamlarda toz sentezinin yapılabilmesine, dolayısıyla da farklı özellikte tozların elde edilmesine izin vermektedir (Aymonier et al, 2003).

3.2. Süperkritik Reaksiyonlarda Kullanılan Akışkanlar

Süperkritik reaksiyonlarda kullanılacak birçok akışkan vardır. Fakat erişilebilir hatta aşılabilir kritik değerlere sahip olduğu için su, alkol ve CO₂ dikkat çekmektedir.

3.2.1. Süperkritik su

Normal şartlarda karşımıza sıvı olarak çıkan su 374°C ve 218 bar kritik değerlerinin üstünde süperkritik hale geçer (Savage, 1999).

Yine normal standartlarda yüksek dielektrik sabitine sahip olan su, düşük dielektrik sabitine sahip hidrokarbonlarla çok nadir karışabilirken, süperkritik şartlar altında suyun dielektrik sabiti düşer ve karışım daha rahat bir şekilde gerçekleşebilir.

Süperkritik suyun avantajları sisteme adaptasyonunun kolaylığı ve polar sıvıdan apolar akışkana kadar değişen özellikleridir.

Kritik noktasının yüksek olması ve yüksek asitlik özelliği nedeniyle kullanımında korozyon problemi dezavantajlarıdır.

3.2.2. Süperkritik alkol

Normal şartlar altında sıvı olarak bulunan alkol çeşitlerine göre farklı kritik sıcaklık ve basınç değerlerine sahiptir. Literatürde süperkritik CO₂ ortamlarında çözünmeyen malzemelerin uygulamasının yapılacağı proseslerde sıkça çözücü görevinde kullanılmaktadır. Çizelge 3.2'de farklı alkollerin kritik sıcaklık ve basınç değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.2 Farklı alkollerin kritik sıcaklık ve basınç değerleri.

Alkol	Tc (°C)	Pc (MPa)
Metanol	239	8.09
Etanol	243	6.38
1-Propanol	264	5.06
1-Butanol	287	4.90
1-Oktanol	385	2.86

3.2.3. Süperkritik karbondioksit (CO₂)

Normal şartlarda karşımıza gaz olarak çıkan CO₂P_C=7.38 MPa, TC=31.2°C kritik değerlerinin üstüne çıkıldığında süperkritik hale geçer. Proseslerde yardımcı çözücülerle birlikte kullanıldığı da çokça görülür.

Süperkritik CO₂'in özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz;

- Kolay erişilebilir kritik sıcaklık ve basınç değerlerine sahip olması,
- Sisteme adaptasyonunun kolaylığı,
- Kullanımının problemsiz (korozyon vb.) olması,
- Yanmaz, parlamaz, inert ve zehirsiz özelliklere sahip olması, (Çağlar, 1999)
- Ticari olarak kolay temin edilebilir ve ucuz olması,
- Çevre dostu olması vb.

Yukarıda sıraladığımız özelliklerinden dolayı süperkritik CO₂, süperkritik alkol ve süperkritik sudan daha kullanışlı bir çözücüdür (Aymonier and Cansell, 2009).

Süperkritik CO₂'in diğer bir özelliği de proses sonunda sadece süperkritik CO₂'in sistemden uzaklaştırılmasıyla kuru numune elde edilebiliyor olmasıdır. Yani malzemeyi kurutmak için herhangi bir enerjiye ihtiyaç duyulmamasıdır (Hwang et al, 2007).

Böylece proses adımlarında da azalma olarak daha az detayla daha kısa sürede toz üretiminin gerçekleşmesine olanak sağlanır.

Ayrıca organik bileşiklerin oluşumunda CO₂ oksidasyonu tamamlayıcı malzeme rolü oynar. Bu nedenle özellikle oksidasyon reaksiyonlarında kullanışlı bir çözücüdür (Beckman, 2004).

Bunların yanında CO₂ yüksek kritik buhar basıncı sergiler. Ekzotermik tepkimeye girebilme ihtimali olduğundan saliseler içinde yüksek basınçlara çıkabilir ve bu da çalışmalarda özel ekipman kullanılması gerekliliğini ortaya koyar. Bu sebeple çözücü olarak CO₂ kullanılan cihazlarda güvenlik ekipmanları anapara maliyetini arttırır (Beckman, 2004).

3.3. Süperkritik Akışkanların Uygulama Alanları

Süperkritik akışkan teknolojisi operasyonel adımların azlığı, ilave malzeme kullanmaya gereksinim duymama, anapara maliyeti haricinde kullanılan akışkanların ucuz olması gibi sebeplerden dolayı günümüzde birçok alanda uygulanmaktadır. Süperkritik akışkanların uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz;

- Süperkritik akışkan ekstraksiyonu
- Dry-cleaning
- Süperkritik akışkan kromatografisi
- Kimyasal Reaksiyonlar
- Emdirme ve boyama
- Nano ve mikro boyutta parça oluşumu
- Farmakolojik kokristallerin oluşumu
- Süperkritik kurulama
- Süperkritik su oksidasyonu
- Süperkritik su gücü oluşumu
- Biodizel üretimi
- Karbon yakalama ve depolama
- Geliştirilmiş petrol üretimi
- Soğutma
- Süperkritik sıvı depozisyonu
- Yüksek basınçlı sıvıların anti mikrobik özellikleri.

3.4. Süperkritik Karbondioksit Yöntemiyle Nanotoz Sentezi

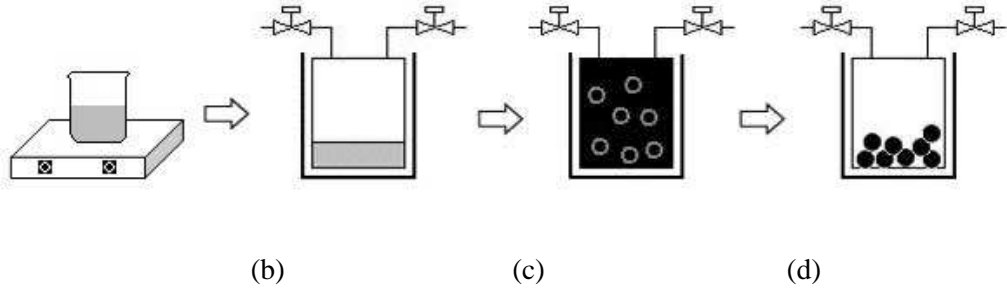
Süperkritik akışkan yönteminde birçok organik akışkana alternatif olarak CO₂ sahip olduğu özelliklerinden dolayı ilgi çekmekte ve birçok süreçte süperkritik akışkan olarak tercih edilmektedir. Karbondioksitin başta düşük kritik değerlere sahip olması, kimyasal kararlılığı, ucuz olması, düşük vizkositesi, alev almaması, zararsız olması, işlem sonrası CO₂'in kolayca

ortamdan uzaklaştırılabilmesi ve ilave bir buharlaştırma veya kurutma süreci gerektirmemesi süperkritik akışkan olarak tercih edilmesini sağlamaktadır (Hakuta et al, 2003).

Literatürde, sentezlenmek istenen malzemenin CO₂ içerisindeki çözünürlüğüne göre süperkritik karbondioksit süreci iki temel sınıfa ayrılmaktadır. Eğer ilgilenen bileşen süperkritik CO₂ içinde çözünebiliyorsa bu metot; süperkritik solüsyonların ani genişmesi (rapid expansion of supercritical solution, RESS) olarak isimlendirilirken, bileşenin süperkritik CO₂ içinde çözünmediği durumdaki metot ise gaz anti çözücü (gas anti solvent, GAS) olarak isimlendirilir (Jung and Perrut, 2001). Bu proseste süperkritik CO₂ anti çözücü olarak görev yapmaktadır.

GAS metodunda ilgilenen bileşen süperkritik CO₂ içinde çözünmediğinden dolayı çözünürlüğünü arttırmak için yardımcı çözücüler (alkol, su vb.) kullanılmaktadır. Yardımcı çözücüler çözündürülecek olan bileşen ile etkileşerek çözünürlüğü ciddi bir şekilde arttırmalar. İnorganik tozların sentezlenmesinde, seramik yapıcı başlangıç malzemeleri CO₂ içinde çözünmediğinden dolayı yardımcı bir çözücünün kullanıldığı (GAS) süreci bu tozların sentezlenmesinde en uygun yöntemdir.

GAS sürecinde sentezlenmek istenen seramik tozun başlangıç malzemesi (nitrat, klorat vb.) süperkritik CO₂ içinde çözünmediğinden dolayı yardımcı bir çözücü (alkol, su) içinde başlangıç malzemeleri çözülür. Elde edilen çözelti yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı kapalı bir kap içine koyularak sistem yalıtılır. Çözeltinin bulunduğu bu kapalı sisteme CO₂ ilave edilerek bu gaz için süperkritik şartların oluşması sağlanır. Süperkritik duruma geçen CO₂, çözelti ile karışarak, çözeltinin çözücülük kabiliyetini azaltır ve aşırı doymun hale gelmesini sağlar. Böylelikle ilgilenen bileşenin çökmesi sağlanır (Knez and Weidner, 2003; Bahrami and Ranjbarian, 2007). Daha sonra kap içindeki CO₂ boşaltılarak proses tamamlanır. Kap içinden çıkan numune herhangi bir yıkama işlemi gerektirmeden sinterlenir. Şekil 3.2’de GAS yöntemi ile toz sentezinin temel basamakları verilmiştir.



Şekil 3.2 GAS yöntemi ile toz sentezinin temel basamakları (a) Kristallendirilecek solüsyonun hazırlanması, (b) solüsyonun reaktöre alınması ve CO₂ ilavesi $P < P_c - T < T_c$, (c) Süperkritik şartların sağlanması ve çökelme $P > P_c - T > T_c$, (d) CO₂'nin uzaklaştırılması (Tuncer, 2011).

Kısaca GAS sürecini ele alırsak;

- solüsyon hazırlanır,
- hazırlanan solüsyon reaktöre alınır,
- reaktör ısıtılır ve basınçlandırılır,
- bu sıcaklık ve basınçta yeteri kadar beklenilip reaktördeki gaz boşaltılır,
- kap içinden alınan numune sinterlenir.



Şekil 3.3 Süperkritik CO₂ yöntemiyle toz sentezi süreci.

Son zamanlarda nanoboyutlarda tozların elde edilmesinde süperkritik akışkanların reaksiyon ve çözücü ortamı olarak kullanılması dikkat çekici bir sentezleme yöntemi olarak ortaya çıkmaktadır (Reverchon and Adami, 2006; Cansell et al, 1999).

Süperkritik akışkan metodunun kompozit malzeme üretiminde ana avantajları arasında ürünlerdeki organik çözücünün eser miktarda olması, düşük sıcaklık, daha az operasyonel adımda deneyin tamamlanması ve daha benzer şekilli ürünlerin üretilmesi vardır (Bahrami and Ranjbarian, 2007).

Süperkritik CO₂ yönteminde CO₂'nin kaba veriliş hızı parça boyutunda herhangi bir değişikliğe sebep olmamaktadır (Rantakyla, 2002).

3.5. Süperkritik Akışkan Yönteminin Avantajları

Akademik çalışmalarda bu özellikler dikkate alınmasına rağmen endüstriyel boyutta çevresel avantajlar daha da ön plana çıkmaktadır. Çünkü en çok kullanılan karbondioksit ve su olup; güvenli ve toksik olmayan çözücülerdir. Çevresel yasal yükümlülükler ve klasik çözücülerin bertaraf edilme maliyetlerinin yüksek olması süperkritik akışkanları endüstriyel boyutta daha da çekici hale getirmektedir.

Belli başlı avantajlarına ilaveten,

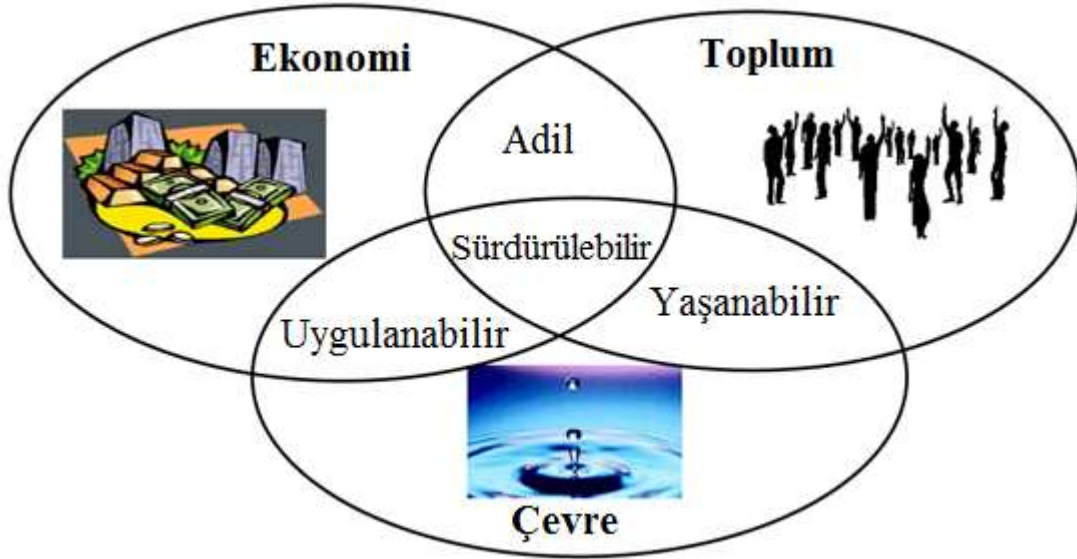
- Atık/yan ürün oluşumunda azalmanın söz konusu olması,
- Kesikli klasik sistemlerle (saatler bazında) karşılaştırıldığında reaksiyonun son derece hızlı (dakika bazında) gerçekleşmesi,
- Esnek çalışma şartları sunması, reaksiyon hızının ve seçiciliğin akışkanın yoğunluğu ile ayarlanabilmesi,
- Üründe çözücü kalıntısı bırakmaması ve bu aşamadaki kurutma basamağını ortadan kaldırması,
- Üründe daha ileri derecede saflaştırma işlemlerine ihtiyaç göstermemesi,
- Enerji tasarrufu sağlaması,
- Otomasyon nedeniyle işçilik maliyetlerinde azalma sağlaması,
- Başlangıç maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme maliyetlerini azaltması gibi özellikler, süperkritik akışkanların reaksiyona yönelik uygulamalarda tercih edilmesine neden olmaktadır.

3.6. Süperkritik Akışkan Yönteminin Avrupa Standartlarında Değerlendirilmesi

Avrupa standartlarına göre güçlendirilebilir gelişme 4 temel kurala dayanır bunlar;

- Hava kuralı
- Su kuralı
- Kirlilik kuralı
- Çevre için sınıflandırılmış tesis kuralıdır.

Bir gelişmenin hem güçlendirilebilir hem de sürekli olması ekonomi, çevre ve toplumun birlikte düşünülmesiyle yapılabilir. Şekil 3.3'te sürdürülebilir üretim planı için ekonomi, toplum ve çevre ilişkisi gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Sürdürülebilir üretim planı için ekonomi, toplum ve çevre ilişkisi (Savage, 1999).

Bu 3 ana etmeni göz önüne almadan yapılan bir üretim planı sürdürülemez. Örneğin ekonomi ve toplum parametreleri ele alınarak düşünülen bir gelişme adil olur fakat çevreye uygulanabilirlik ve yaşanılabilirlik bir çevre düşüncesi göz ardı edilmiş olur. Bu da yaptıklarımızın veya yapacaklarımızın sürdürülebilir olmaması demektir (Savage, 1999).

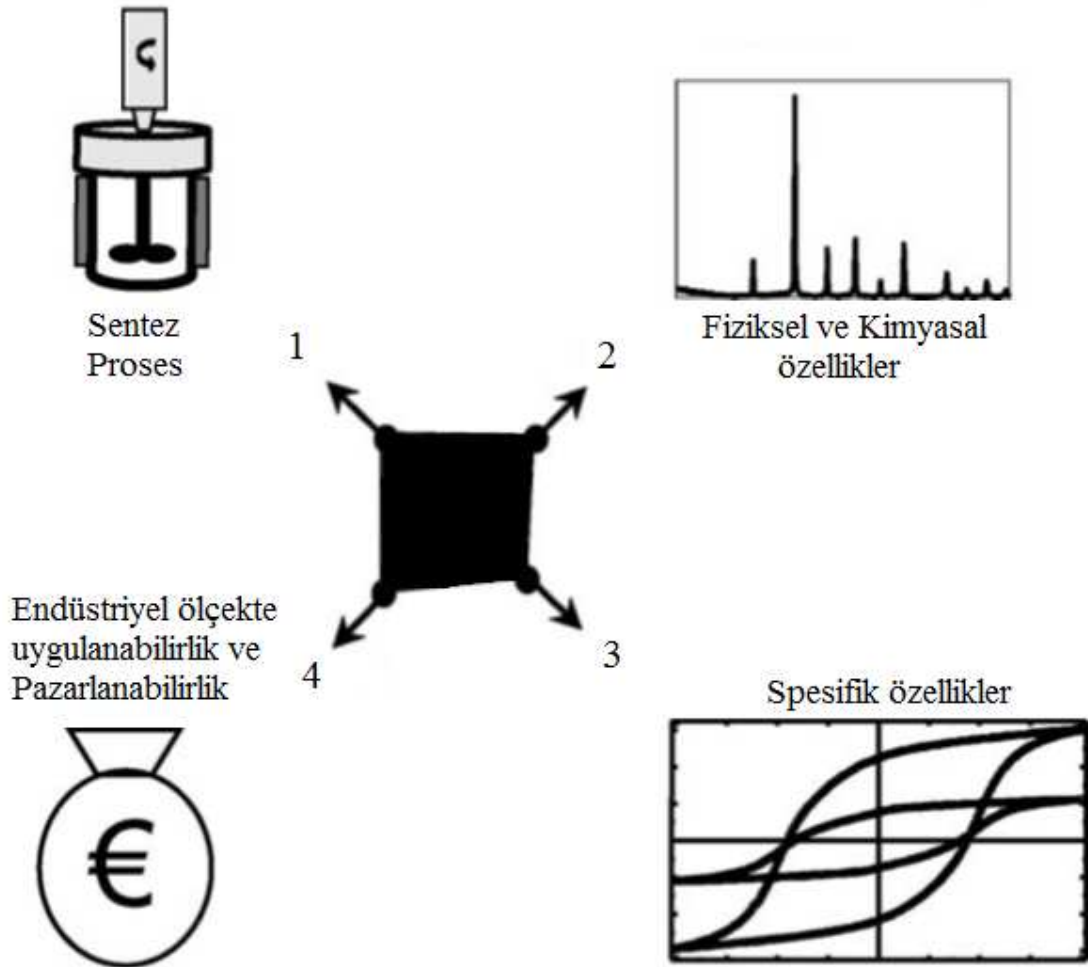
SKA yöntemini bu parametreler açısından değerlendirirsek, toplum ve çevre açısından hiçbir zararı olmamakla birlikte ekonomik olarak diğer yöntemler kadar maliyet gerektiren ve

hatta diğer yöntemlerden daha ucuz bir yöntemdir. İlk bakışta anapara maliyetinin yüksek olduğu düşünülse de, çok hızlı şekilde deneylerin yapılması, otomasyon sayesinde işçi maliyetinin azalması ve kullanılan akışkanların ucuz olması uzun vade de SCF yöntemini diğer yöntemlerden daha ucuz bir yöntem olduğunu göstermektedir.

3.7. Malzeme Bilimi Açısından Süperkritik Yöntemin Uygulanabilirliği

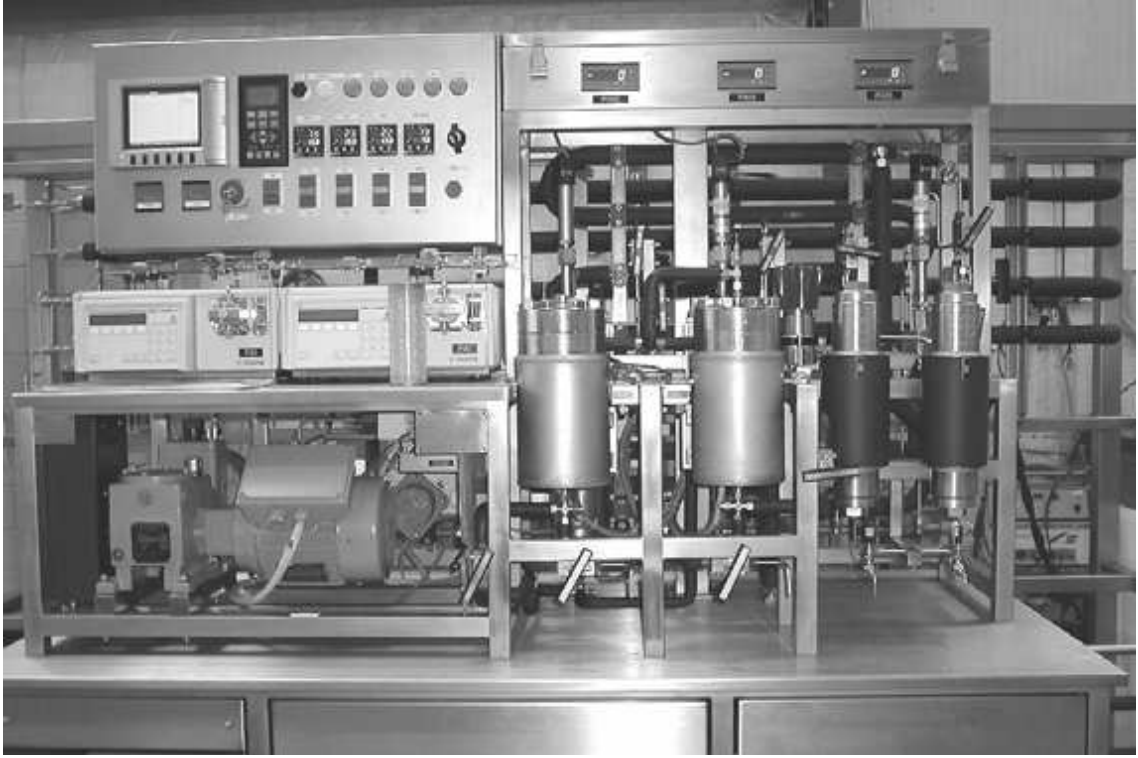
Malzeme bilimi, malzemelerin atomik düzeyini, mikro yapısını ve özellikleri arasındaki ilişkiyi organize eden bilim olarak tanımlanabilir (Callister, 2003).

Malzeme biliminde bir yöntemin uygulanabilir olduğu ise o yöntemle üretilen malzemenin bazı parametrelerine bağlıdır ve bu parametrelerin proses sırasında kontrol edilip edilemediği çok önemlidir. Uygulanabilir yöntem için gerekli olan 4 adım Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

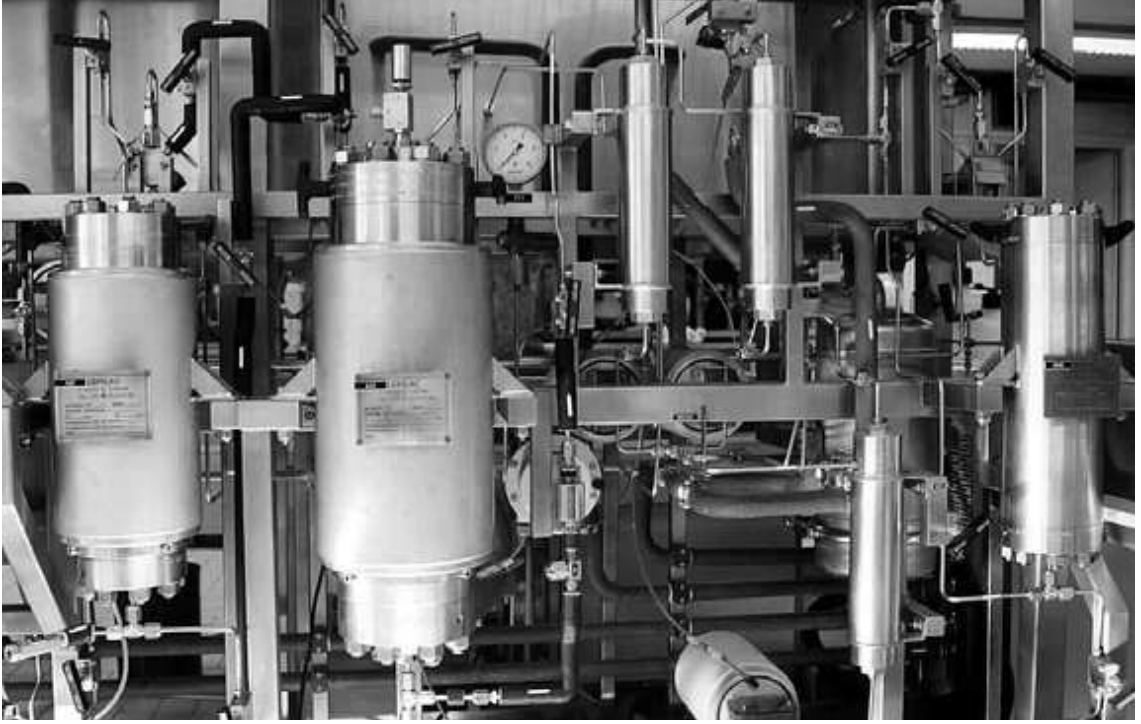


Şekil 3.5 Uygulanabilir yöntem için gerekli olan 4 adım (Rantakyla, 2002).

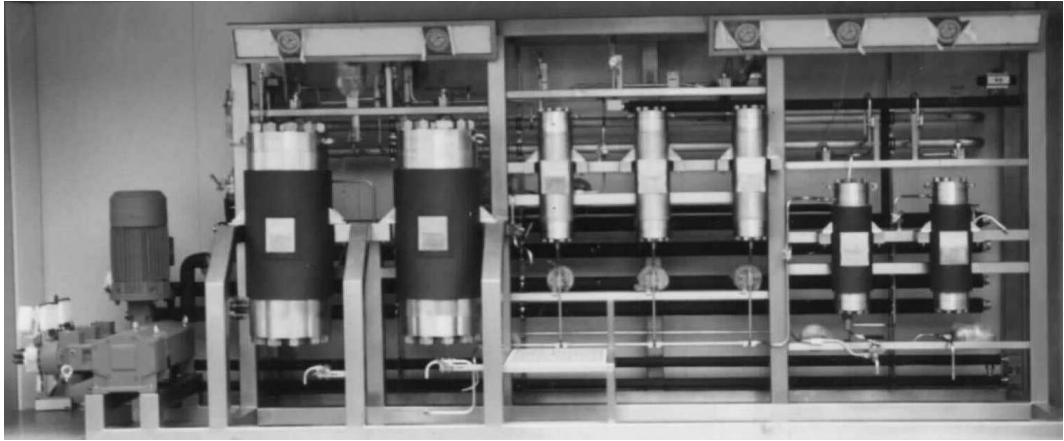
SKA yöntemiyle toz sentezlenmesi diğer yöntemlere göre çok daha kısa ve operasyonel adımın daha az olduğu bir sentez yöntemidir. Kimyasal, fiziksel ve spesifik özellikler ise proses esnasında kritik sıcaklık ve basınç değerleri üzerinde yapılan değişikliklerle kontrol edilebilmektedir. SCF yöntemiyle üretilen tozlar pazarlanabilirlik açısından çok iyi özelliklere sahip olan tozlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu aşamadaki tek sorun endüstriyel ölçekte süperkritik reaktörün şu sıralar olmamasıdır. Literatürde en fazla 50 litre kapasiteli reaktörlerle karşılaşmaktadır. Yöntemin avantajları göz önünde tutulursa gelecekte endüstriyel açıdan kullanılması kaçınılmazdır (Aymonier et al, 2006).



Şekil 3.6 0.5 litrelik reaksiyon kabına sahip pilot SKA yöntem düzeneği. (CO₂ hızı 5kg/saat)



Şekil 3.7 4 litrelik reaksiyon kabına sahip pilot SKA yöntem düzeneği. CO₂ hızı 20kg/saat



Şekil 3.8 50 litrelik reaksiyon kabına sahip pilot SKA yöntem düzeneği. CO₂ hızı 500 kg/saat

3.8. Süperkritik Akışkan Yönteminin Kullanım Alanları

- Atık suların arıtılması,
- Polimerizasyon,
- Hidrojenasyon,

- Enzimatik reaksiyonlar,
- Kristalizasyon,
- Kaplama,
- Tekstil boyama,
- Elektronik devrelerin, metal ve polimer malzemelerin temizliđi,
- Partikül tasarımı, kontrollü ilaç salınımı,
- Sterilizasyon,
- Virüslerin inaktivasyonu,
- Kurutma,
- İmplant malzeme tasarımları,
- Çevresel uygulamalar: kimyasal olarak kirlenmiş toprakların temizlenmesi, atık selüloz ve polimerlerin geri kazanımı.

Yukarıdaki başlıklar altında inceleyebileceğimiz uygulamalar, süperkritik akışkan kullanımının rakipsiz olduğu durumları göstermektedir.

4. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzemelerin gelişimi, tarih öncesi dönemlerde saman ile desteklenmiş tuğlalardan günümüzde malzeme bilimindeki önemli konuları kapsayan bir süreci içermektedir. Bu malzemelerin modern uygulamaları hava-uzay, spor eşyaları, otomotiv, askeri ekipmanlar, kesici aletler, iletişim cihazları, refrakterler, biyomalzemeler ve yapı elemanları gibi geniş bir alanı oluşturmaktadır.

Genel olarak, kompozit malzemeler iki ya da daha fazla bileşenden meydana gelen malzemelerdir. Kütleli bir yapı şekillenirken kompoziti oluşturan bileşenler makroskopik seviyede ayrı ve belirgin olarak kalırlar. Kompozit bileşenleri takviye ve anafaz (matriks) olmak üzere iki temel sınıfa ayrılmaktadır. Her iki türden en az bir miktar gereklidir. Anafaz tarafından kuşatılarak desteklenen takviye faz fiziksel özelliklerin güçlendirilmesinde rol oynamaktadır. Örneğin, bir seramik malzemenin mekaniksel özelliklerinin zirkonya partiküllerinin ilavesi ile artırılması dönüşüm toklaştırılması ve mikro çatlak tokluk mekanizmaları ile sağlanmaktadır. İki bileşenin kompozit olarak beraber bulunması doğal olarak meydana gelmiş malzemelerde mevcut olmayan bir özellikler ortaya çıkarmaktadır. Takviye ve anafaz bileşenlerin farklı çeşitlerinin bulunabilirliğine bağlı olarak, farklı özelliklere sahip kompozit malzemelerin tasarım potansiyeli inanılmaz bir hal sunmaktadır.

Mühendislik kompozit malzemeleri, son üründe arzu edilen özellikleri sağlamak amacı ile takviye elemanın matriks içerisine özel bir şekilde yerleştirilmesi göz önüne alınarak şekillendirilmektedir. Kompozit malzemeler için son üründeki tasarım ihtiyaçlarını sağlamaya yönelik farklı üretim yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler genel olarak farklı değişkenlere sahip olan kalıplama veya döküm süreçleri olarak isimlendirilir. Yöntemi etkileyen başlıca faktörler takviye ve anafaz elemanlarının özelliğidir (Tuncer, 2011).

4.1. Zirkonya

Zirkonyum ilk olarak 1789 yılında yeni bir element olarak Martin Heinrich Klaproth tarafından Zirkon (zirkonyum silikat) numunesinde keşfedilmiştir. 1824 yılında ise Jöns Jakob Berzelius tarafından zirkondan ayrılmış bir metal olarak görülmüştür.

Zirkonya zirkonyumun en önemli oksididir ve $2710\pm 35^{\circ}\text{C}$ ' da erir. Monoklinik, tetragonal ve kübik fazlarda bulunur (Kirk et al, 1984).

İleri teknoloji seramiklerinden olan zirkonyanın ham maddesi baddeleyittir ve Brezilyanın dağlık bölgelerinde bulunur (Miller, 1957).

Ayrıca Avustralya, Hindistan ve Florida baddeleyit açısından zengin topraklara sahiptir. Bazı metamorfik kayalarda baddeleyit kaynaklarındandır. Baddeleyit az miktarda titanya, silika ve demir oksit gibi safsızlıklar içerebilir.

Doğada hafniyum içeren zirkonyum cevherleri ile de karşılaşmaktadır. Fakat hafniyumun ve zirkonyumun kimyasal benzerliklerinden dolayı ayırma işlemi pahalıya mal olur (Carter and Norton, 2007).

Zirkonyanın karakteristik özelliği ekstra dayanımı, sertliği ve şekillendirilememesidir. Zirkonya bu özellikleri sayesinde en çok dayanıma sahip zirkonyum oksididir (Kirk et al, 1978).

4.1.1. Zirkonya bazı seramiklerin kullanım alanları

Zirkonya esaslı materyaller üstün mekanik ve biyolojik özellikleri nedeniyle ilk olarak ortopedik uygulamalar için kullanılmıştır (Bal et al, 2007; Manicone et al, 2007).

Zirkonyaseramikler diş hekimliğinde ortodontik braketler, post-core sistemleri, implantabutmentı ve günümüzde kron köprü sistemlerinde altyapı materyali olarak kullanılmaktadır (Donovan, 2008).

Otomotiv endüstrisinde, piston başları ve yüzeyleri gibi motor parçalarında zirkonya kullanılması, aşınma düşük olduğu için piston ömrünü uzatmaktadır. Motor bloğunun ve pistonunun zirkonya'dan yapılması %25 mertebesinde yakıt tasarrufu sağlar ve ayrıca soğutma düzenine yani radyatöre gerek kalmaz (Marmach et al, 1984).

Egzoz gazlarındaki çok az miktarda mevcut olan oksijenin kısmi basıncını ölçerek iyi bir yanma sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, ısı işlem fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının tayininde zirkonya'dan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır (Steele et al, 1981).

Katı-oksit yakıt hücreleri (SOFC)'de oksijen sensörlerle benzerlik gösterir, SOFC'de benzinden sağlanan enerji elektrik enerjisi ve sıcaklığa dönüşür. Tipik SOFC'larda zirkonya yaklaşık %8 molyitrium ile doplanır (Shackelford and Doremus, 2001).

Zirkonya kafesi içerisine kübik yapıyı kararlı kılmak amacı ile Kalsiyum (Ca), Magnezyum (Mg) ve Yttriyum (Y) iyonlarının girmesi, anyon boşluklarının oluşmasına neden olur. Bu ise 1000°C civarında oksijen iyonu iletkenliği ile sonuçlanır. Bunun anlamı kübik

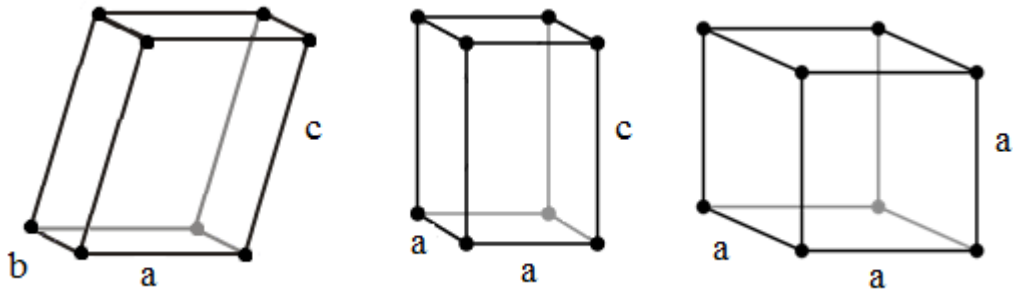
yapıda kararlı hale getirilmiş Zirkonya'nın, "katı elektrot" olarak kullanılabilmesidir (Geçkinli, 1991).

Zirkonya bunların dışında çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bunları başlıca şu şekilde sıralayabiliriz (Geçkinli, 1992).

- Refrakter malzeme olarak,
- Isıtıcı eleman olarak,
- İzolasyon malzemesi olarak,
- Abrasiv kesici aletlerin üretiminde,
- Ekstrüzyon kalıplarında ve aşınmaya dayanıklı makine parçalarında,
- Oksitlenmeye karşı ve termal bariyer amaçlı yapılan seramik kaplamalarda,
- Seramik filtre üretiminde,
- Piezoelektrik, elektrooptik devrelerde ve kapasitörlerde.

4.1.2. Zirkonyanın kristal yapıları

Zirkonya sıcaklığa bağlı olarak üç kristalografik formda bulunmaktadır, bunlar Monoklinikzirkonya ($m\text{-ZrO}_2$), tetragonal zirkonya ($t\text{-ZrO}_2$) ve kübik zirkonya olarak adlandırılır. Monoklinik, tetragonal ve kübik formların şematik gösterimi Şekil 4.1'de, kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri ise Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Monoklinik, tetragonal ve kübik formların şematik gösterimi

Çizelge 4.1 Monoklinik, tetragonal ve kübik formların kafes parametreleri ve yoğunluk değerleri.

Monoklinik	Tetragonal	Kübik
a = 5,156 Å	a = 5,094 Å	a = 5,124 Å
b = 5,119 Å	-	-
c = 5,304 Å	c = 5,177 Å	-
$\beta = 98,9^\circ$	-	-
d = 5,830 gr/cm ³	d=6,10gr/cm ³	d=6,09 gr/cm ³

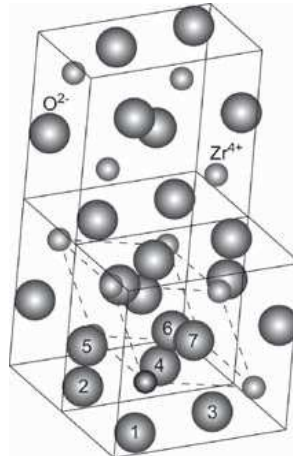
4.1.2.1. Monoklinik zirkonya

Oda sıcaklığı ile 1170°C arasında zirkonyanın kararlı olan formu monoklinik zirkonyadır. Bu sıcaklığın üzerine çıkıldığında monoklinik form tetragonal forma dönüşür.

Tetragonal formdan monoklinik forma geçişte ise geçiş sıcaklığı 100°C düşer ve geçiş yaklaşık 1070°C'ta gerçekleşir (Denry and Kelly 2008).

Monoklinik zirkonya, yedi kat Zr-O kabuğuyla birlikte ortalama mesafesi 0,216nm ve titreşimsel ses frekansı 410 cm⁻¹ olarak tanımlanmıştır. Üç tane O₁-Zr bağı ve dört tane bükülmüş tetrahedral O₂-Zr bağı çevreleyen, toplamda yedi tane oksijen iyonu ile üçgensel koordinasyon polihedra tabakasından zirkonyum oluşmuştur (Şekil 3). O₁-Zr arasında 0,1185 nm ile 0,2360 nm, O₂-Zr arasında ise 0,1914 nm ile 0,2511 nm mesafe vardır (Shackelford and Doremus, 2001).

Monoklinik Zirkonyanın şematik gösterilişi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Monoklinik zirkonya kristal yapısının şematik gösterimi.

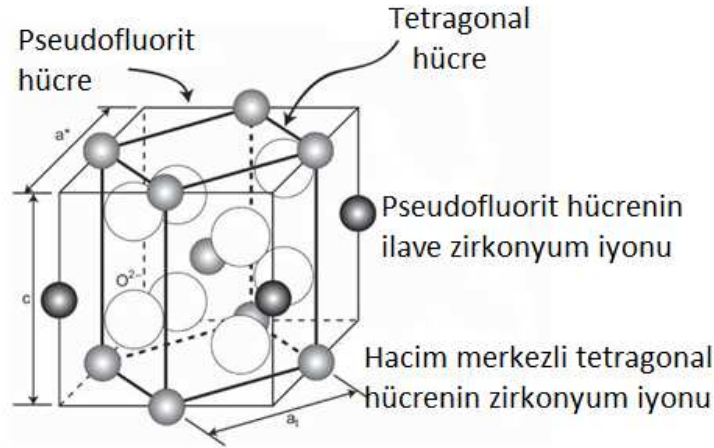
4.1.2.2. Tetragonal zirkonya

Zirkonyanın monoklinik formu 1170°C üzerine çıkıldığında tetragonal forma dönüşür ve 2370°C'a kadar tetragonal form kararlılığını sürdürür..

Bu dönüşüm 1929 yılında Ruff ve Ebert tarafından yüksek sıcaklık XRD'si kullanılarak keşfedilmiştir. Wolten tarafından da bu dönüşüm, difüzyonsuz martenzitik dönüşüm olarak tanımlanmıştır.

Bu dönüşüm atomların beraber hareketiyle meydana gelen bir kayma işlemidir ve atomik hareketler, atomların arasındaki mesafeden daha azdır.

Tetragonal zirkonya P42/nmc (primitif) yapısına ve 8 koordinasyon sayısına sahiptir. Primitif yapı içindeki 2 zirkonyum iyonu (0, 0, 0) ve $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, 4 oksijen iyonu ise (0, $\frac{1}{2}$, z), $(\frac{1}{2}, 0, -z)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z)$, ve $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} - z)$ şeklinde yerleşmiştir (z = 0.185) (Steele, Drennan, Slotwinski, Branas, Butler, 1981). Tetragonal zirkonya kristal yapısının şematik gösterimi Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



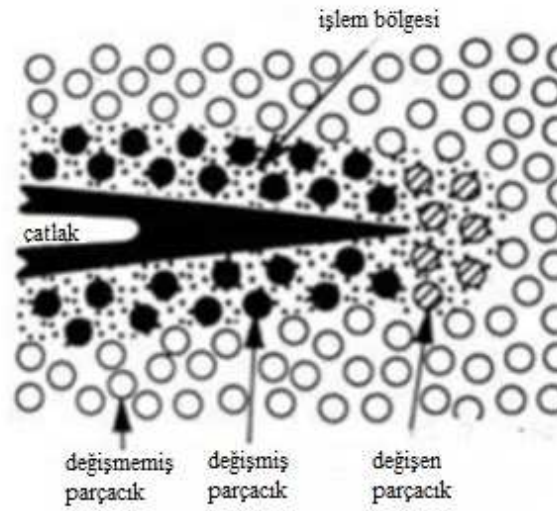
Şekil 4.3 Tetragonal zirkonya kristal yapısının şematik gösterimi.

Saf zirkonyaya calcia (CaO), magnesia (MgO), ceria (CeO₂) yada yttria (Y₂O₃) gibi stabilize edici oksit ilave edilmesiyle, faz transformasyonu engellenerek stabilize zirkonya elde edilir. Stabilize zirkonya oda sıcaklığında multifaz özellik gösteren bir malzemedir (Christel et al, 1989; Piconi and Maccauro, 1999).

Zirkonya içerisine bir miktar stabilize edici oksit ilave edilmesiyle yapının tetragonal fazda kalması sağlanabilmektedir ve bu yapıya Tetragonal Zirkonya Polikristalleri (TZP)

denilmektedir. TZP üzerine bir gerilme uygulandığı takdirde tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm meydana gelecektir (Christel et al, 1989).

Herhangi bir çatlak oluşumunda tetragonal faz monoklinik faza dönüşüm göstererek çatlak ucunda hacim artışına neden olur. Böylece çatlağın ilerlemesi engellenerek materyalin sertliği artırılır. Zirkonya'nın bu özelliğine transformasyon-sertleşme mekanizması denir. Transformasyon-sertleşme mekanizmasının şematik çizimi Şekil 4.4'te gösterilmektedir.

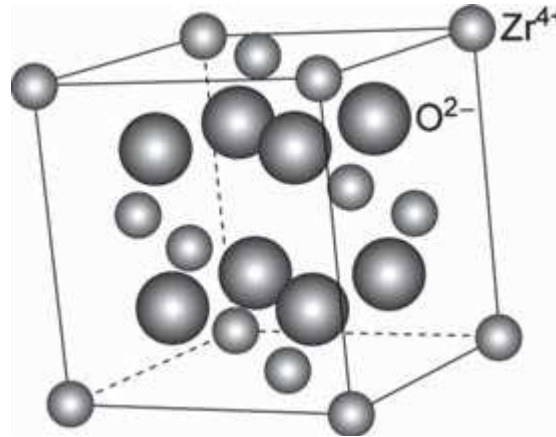


Şekil 4.4 Transformasyon-sertleşme mekanizmasının şematik çizimi (Piconi and Maccauro, 1999).

4.1.2.3. Kübik zirkonya

2370°C civarlarında tetragonaldan kübik forma dönüşüm, Smith ve Clin tarafından belirlenmiştir. Bu dönüşüm monoklinikten tetragonale geçişte olduğu gibi difüzyonsuz veya martenzitik bir dönüşümdür.

Kübik zirkonya (Fm3m) basit hücreli (Z=1) birimine sahip bir fluorit yapısına sahiptir. Bu hücrenin zirkonyum içeriğindeki iyonlar (0,0,0) şeklinde yerleşmiştir ve 8 oksijen iyonuna eşit uzaklıkta koordine olmuşlardır. 2 oksijen iyonu ($1/4, 1/4, 1/4$) ve ($3/4, 3/4, 3/4$) şeklindedir ve her biri tetrahedral olarak 4 zirkonyum iyonu ile koordine olmuşlardır. Yüzey merkezli düzenleme ile tanımlanan 4 zirkonyum iyonu (0, 0, 0), ($1/2, 1/2, 0$), ($1/2, 0, 1/2$), ve (0, $1/2, 1/2$) şeklinde düzenlenmişlerdir (Şekil 1). 8 oksijen iyonu ise ($1/4, 1/4, 1/4$), ($1/4, 1/4, 3/4$), ($1/4, 3/4, 1/4$), ($3/4, 1/4, 1/4$), ($3/4, 3/4, 1/4$), ($3/4, 1/4, 3/4$), ($1/4, 3/4, 3/4$) ve ($3/4, 3/4, 3/4$) şeklinde düzenlenmişlerdir. Kübik zirkonya kristal yapısının şematik gösterimi Şekil 4.5'te gösterilmiştir (Shackelford and Doremus, 2001).



Şekil 4.5 Kübik zirkonya'nın şematik gösterimi.

Kübik zirkonyanın oda sıcaklığında kararlı halde olabilmesi için tetragonal formda olduğu gibi stabilize edici oksit ilaveleri ile faz dönüşümünün engellenmesi gerekmektedir. Bu ilavelerle faz dönüşümü engellenmiş olan kübik zirkonyanın içerisinde eser miktarda monoklinik ve tetragonal faz bulunabilir.

4.2. Silika

Silika yani silisyumdioksit (SiO_2) yer kabuğunun hemen her yerinde bulunan ve geniş çeşitliliği olan kristalin bir mineraldir. Silikanın oda sıcaklığında kararlı olan formu adını Almanca “quarz” kelimesinden almış olan kuvarstır. Kullanım alanı çok çeşitli olan silika kolayca elde edilebilir.

4.2.1. Silikanın kullanım alanları

Görünür bölgede düşük kırılma indisli (550 nm’de $n=1.46$) malzeme olarak sık kullanılan oksit malzemelerden birisidir. Kuvars diğer pek çok okside göre çok dayanıklı bir malzeme olduğundan genellikle optik filtrelerde üst katman koruma malzemesi olarak da kullanılmaktadır. SiO_2 dielektrik özellikleri iyi ve ısı şoklarına karşı dayanıklı bir malzemedir. Sahip olduğu yüksek erime noktası (1700°C) nedeniyle ısı buharlaştırma teknikleri kullanılamamaktadır. Özellikle yüksek kırılma indisine sahip TiO_2 ile sıralı olarak kaplandığında çok katlı dielektrik ayna veya çok katlı yansıtmasız kaplama (AR Coating) yapmak mümkündür (Çalışkan, 2009).

Saf SiO_2 seramikler için önemli bir maddedir. En önemli kullanım alanı cam üretimidir. Örneğin; parlak lambaların ve ampullerinin yapımında yaklaşık %70 SiO_2 içeren soda-kireç

camları kullanılır. Yüksek kaliteli optik camlarda yaklaşık %99.8 oranında SiO₂ içeriği vardır (Carter and Norton, 2007).

Silika seramik ve cam malzemelerin üretiminde önemli bir rol oynar. Özellikleri nedeniyle yüksek sıcaklıklarda, aşındırıcı olarak kullanılabilir. Yüksek saflıktaki silika gaz taşıyıcı sistemlerde, lazer optiklerde, fiber optiklerde, ısıtıcılarda, elektronikte, vakum sistemlerinde ve fırın camlarında ve buna benzer çok sayıda önemli teknolojik amorf maddenin uygulamasında kullanılır (Carter and Norton, 2007).

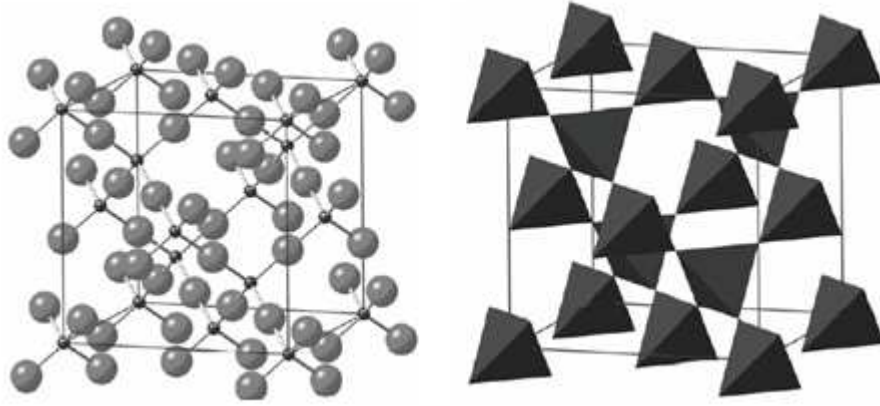
4.2.2. Silikanın yapısal formu ve polimorfları

Silika MX₂ bileşimine sahiptir. Uygulanan değişik sıcaklık ve basınç değerleri altında birçok genel polimorfu vardır. Örnek olarak kristobalit atmosferik basınç altında ve yaklaşık 1470⁰C'de kristalin silika polimorfudur. Birim hücre başına 24 iyonu olan yüzey merkezli kübik latisine sahiptir. 5 tane formu vardır: Kuvars, Koesit, Stishovit, Kristobalit ve Tridimit (Shackelford and Doremus, 2001).

Pek çok polimorfa sahip olan silikanın her formu için, düşük sıcaklıklarda α faz, yüksek sıcaklıklarda β faz oluşur. Form değişimiyle bağlar koparak diğer bir form oluşur. Si-O-Si iyonlarının düşük sıcaklıklarda düzenlenmesi her zaman düzgün bir doğru şeklinde oluşmaz. Eğer bağlar saf iyonikse düzgün doğrular şeklinde olması beklenir ve oksijen iyonu tam ortalarda olmalıdır; bunun sebebi ise yüksek elektrostatik çekim kuvvetiyle düşük elektrostatik itmedir. Ayrıca, Si-O bağları yaklaşık %60 kovalenttir. Böylece güçlü yönlendirilmiş bağlar oluşur (Carter and Norton, 2007).

Kuvars 573⁰C'ye kadar termodinamik olarak silikanın avantajlı formu olan α -kuvars şeklinde bulunur. 573⁰C'de, α -kuvars genellikle basit yapı fakat yapısı az bozularak β -kuvarsa dönüşür. Bu termal dönüşüm, kuvarsin optik özelliğini muhafaza eder (Boch and Niepce, 2007).

Isıtılan kuvars 867⁰C'de, oksijen tetrahedraları yeniden düzenlenerek Si-O bağlarını kırar ve β -kuvarstan β -tridimite dönüşür. Kuvars-Tridimit dönüşümünde yüksek aktivasyon enerjisi kuvarsin optik aktivitesini azaltır. 1470⁰C'de, β -tridimit β -kristobalite dönüşür. Kristobalit 1723⁰C'de ergir. Ergimiş silika yavaş yavaş soğutularak kolayca camsı silikaya dönüşür. Kristobalitin kristal yapısının şematik gösterimi Şekil 4.6'da verilmiştir (Boch and Niepce, 2007).



Şekil 4.6 Kristobalitin kristal yapısının şematik gösterimi.

Kuars 573⁰C'de β kuvarstan α kuvarsa ($\Delta L/L = \%-0,35$) tersinir değişim gösterirken, ani boyut değişimi ile ilgili olarak son ürünün mekaniksel özelliklerinde kötüleşme olur. Aynı şekilde β kristobalitin α kristobalite 220⁰C'de dönüşümünde de son üründe küçük zararlar oluşur (Boch and Niepce, 2007).

Stishovit, silikanın yüksek sıcaklık ve basınçta oluşmuş başka bir formudur. Silikaya göre daha yoğun ve inert bir malzemedir fakat sıcaklık şartları değiştiğinde tekrar eski haline dönebilir.

Kuars ve kristobalit yapıları oldukça karmaşıktır. Bu kristalin yapılar oldukça düşük yoğunluğa sahiptir. Örneğin; kuvarsın yoğunluğu 2,65g/cm³ tür. Bu düşük yoğunluk, yüksek basınç altında yapı değişimini ve faz dönüşümünü kolaylaştırır. Sonuçta, Si-O arasındaki kuvvetli bağlar, 1723⁰C gibi yüksek sıcaklıkta oldukça benzerdirler (Shackelford and Doremus, 2001).

5. DENEYSEL YÖNTEM

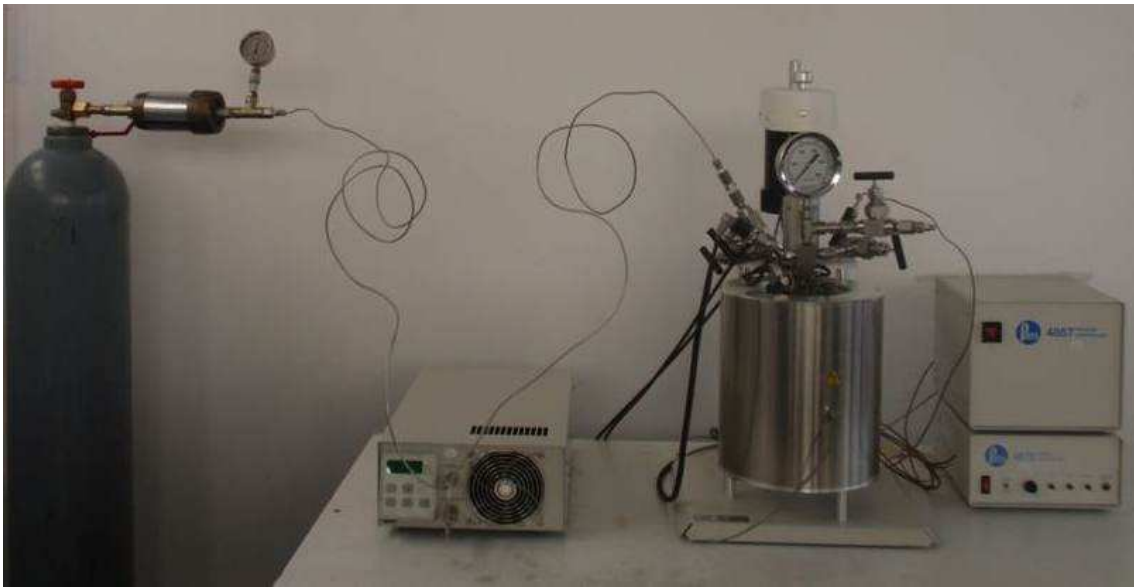
Nanoboyutlu toz sentezi, malzemem üretim sürecin de gittikçe önem kazanan bir basamak olmuştur. Bilindiği gibi yüksek yüzey alanına sahip olarak üretilen bu nanotozlar, yüksek yüzey enerjisi oluşturdıklarından malzemenin spesifik özelliklerini azami derece geliştirirler. Optik, magnetik, elektrik ve mekanik özellikler tane boyutu ve şekline bağlı değişen özelliklerdir. Genel olarak tercih edilen toz sentezi istenilen tane boyutuna ve şekline göre değişiklik gösterebilir. Sentez parametrelerini kontrol edebilmek, tekrar edilebilir sonuçlar almak, sentez metodunu endüstriyel ölçeklere taşıyabilmek ve çevreye duyarlı üretim yapabilmek her toz sentezi için mümkün olmayabilir. Süperkritik teknolojisi belirtilen durumlar için uygun potansiyele sahip toz sentez teknolojisi olarak değerlendirilebilir. Süperkritik akışkanlar, yoğunluk, vizkosite, difüzyon, yüzey alanı gibi reaksiyon ortamlarını sıcaklık altında yönlendirebilme fırsatı sağlar. Bu akışkanlar suya benzer yoğunluğa ve gaza benzer vizkositeye sahip olduğundan sentez için homojen bir ortam sağlar. Süperkritik akışkan kullanarak toz eldesi, ucuz, doğaya dost, emniyetli ve toksik olmadığından dolayı giderek popülerlik kazanacaktır (F. Cansel et al. 2002, 2006). Bu yüzden, süperkritik akışkanların, seramik toz üretiminde ve süreçlerinde çözücü yada reaksiyon ortamı olarak kullanılması son on yıl içinde oldukça popülerlik kazanmıştır.

5.1. Zirkonya – Silika Tozlarının Süperkritik Karbondioksit Yöntemiyle Sentezi

Seramik yapıcı başlangıç kimyasalları olarak Zirkonyum oksinitrat (Fluka % 26.5 Zr gravimetrik saflığında), Yitrium Klorür (Sigma, %99.9), TEOS (Fluka, %98.5) kullanılmıştır. Kullanılan başlangıç malzemeleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. İlk olarak Zirkonyum oksinitrat ve Yitrium Klorür 25 cc Etil Alkol içerisinde çözülmüştür. Diğer bir beherde 5 cc Etil alkol içerisinde TEOS çözülmüş ve pipet ile diğer çözelti içerisine ilave edilerek karıştırılmıştır. Filtre edilen berrak çözelti teflon bir kap içerisine, teflon kapta reaktör içine konulmuştur. Reaktör istenilen sıcaklığa getirilmiştir. Sıcaklık sabit duruma geldikten sonra reaktör içerisine pompa yardımı ile CO₂ gönderilerek içerideki basıncın çalışma basıncına gelmesi sağlanmıştır. Çalışma basıncına ulaşılması ile gaz akışı kesilmiştir. Sistem bu halde 30 dakika bekletilmiş ve sonrasında sistem içindeki gaz, çıkış vanası yardımı ile uzaklaştırılmıştır. Çizelge 5.2’de toz sentezinin gerçekleştirildiği deneysel şartlar verilmiştir. Kompozisyonda hacimce (% 50/50) ZrO₂ – SiO₂ kullanılmıştır ve ZrO₂ % 2 mol Y₂O₃ ile katkılandırılmıştır. Deneylerin yapıldığı düzenek Şekil 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1 Seramik yapıcı başlangıç kimyasalları.

Başlangıç Kimyasalları	Firma - Sıfık
Zirkonyum Oksinitrat	Fluka - %26.5
Yttriyum Klorür	Sigma - %99.9
TEOS	Fluka - %98
Etil Alkol	Sigma - %99.8



Şekil 5.1 Süperkritik CO₂ yönteminde kullanılan cihaz.

Çizelge 5.2 Süperkritik yöntem ile ZrO₂ – SiO₂ toz sentezinin gerçekleştirildiği deneysel şartlar.

Deney Kodu	Kompozisyon	Süperkritik Şartlar		
		Sıcaklık (°C)	Basınç (Bar)	Süre (dakika)
ZS1	ZrO ₂ – SiO ₂	100	100	30
ZS2	ZrO ₂ – SiO ₂	250	250	17*
ZS3	ZrO ₂ – SiO ₂	200	200	30
ZS4	ZrO ₂ – SiO ₂	150	150	30

* 250°C 250 Bar kritik değerlerinde yapılan deneyin 17. dakikasında reaktör içinde ani bir basınç artışı meydana gelmiş, kısa sürede artan basınç etkisiyle reaktörün koruma diskisi patlamış ve deney tamamlanamamıştır.

5.2. Analiz Teknikleri

5.2.1. X-Işınlari kırınım (XRD) yöntemi ile faz analizi

Tozların faz analizlerinin belirlenmesinde X-ışınları kırınımı tekniği uygulanmıştır. Çekimler Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği laboratuvarında bulunan Rigaku Miniflex marka X-ışınları cihazı kullanılarak CuK α ışınmasında 2 o/dak. tarama hızında çekimler gerçekleştirilmiştir. Scherrer Eşitliği (Eşitlik 5.1) kullanılarak ortalama kristal boyutu değerleri hesaplanmıştır.

$$d_{\text{XRD}} = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \quad (\beta^2 = \beta^2_{\text{ölçülen}} - \beta^2_{\text{cihaz}}) \quad (5.1)$$

5.2.2. Raman spektroskopisi çalışması

XRD yöntemini kullanarak zirkonya'nın tetragonal ve kübik fazları arasında bir ayırım yapmak mümkün değildir. Raman spektroskopisi zirkonya içerisindeki tetragonal ve kübik fazları ayırmak için kullanılan hassas bir metottur. Bu çalışmada tozlardaki kübik / tetragonal fazların tanımlanması ve kompozisyonun homojenliğinin karakterizasyonu Raman Spektroskopisi kullanılarak tayin edilmiştir.

5.2.3. Fiziksel analizler

Tozların yüzey alanları (S), yoğunlukları (ρ) ve topaklanma dereceleri (N) belirlenmiştir.

5.2.3.1. Yüzey alanı ölçümleri

Tozların özgül yüzey alanları çok noktalı Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Eşitlik 5.2) yöntemine göre nitrojen (N₂) adsorbsiyonu yardımı ile belirlenmiştir. Ölçümlerde Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği laboratuvarında bulunan Nova Quantachrome marka cihaz kullanılmıştır. Analizden önce tozlar üzerine adsorblanmış gazların ve nemin uzaklaştırılması için tozlar 200°C'de 2 saat boyunca vakum ortama konarak gaz giderme işlemi yapılmıştır.

$$\frac{1}{V} \left(\frac{x}{1-x} \right) = \frac{c-1}{cV_m} x + \frac{1}{cV_m} \quad (5.2)$$

5.2.3.2. Toz yoğunluklarının belirlenmesi

Toz yoğunlukları Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği laboratuvarında bulunan Quantachrome Ultrapyc 1200e marka helyum gaz piknometresi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümden önce tozlar ilk olarak etüv içerisinde 100 oC’de 1 saat boyunca bekletilerek nemin ve daha sonra helyum gazı ile süpürülerek absorblanmış gazların uzaklaştırılması sağlanmıştır.

5.2.3.3. Sinterlenmiş malzemelerin yoğunluklarının belirlenmesi

Sinterlenen malzemelerin yoğunlukları Arşimet prensibi (Eşitlik 5.3) ile belirlenmiştir. Malzemeler 4 saat kaynatılarak gözeneklerdeki havanın çıkarılması ve yerlerinin su ile dolması sağlanmıştır. Kaynatılan numunelerin su içerisindeki ağırlıkları (W_3) Arşimet terazisi kullanılarak belirlenmiştir. Daha sonra numunelerin yüzeyi kağıt mendil ile silinerek yaş ağırlıkları hassas terazi yardımıyla tespit edilmiştir (W_2). Son aşamada bir etüvde 105°C’de kurutulan numunelerin kuru ağırlıkları (W_1) hassas terazide (0,0001) tartılarak belirlenmiştir.

$$\rho = \frac{W_1}{W_2 - W_3} \cdot \rho_w \quad (5.3)$$

5.2.3.4. Tozların topaklanma derecesinin (N) tanımlanması

Ortalama toz boyutu (d_{BET}), yüzey alanı ve yoğunluk değerlerinin kullanılması ile Eşitlik 5.4 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (5.4)$$

BET tekniği ile bir toz yığınının hacminin yüzeyi ölçülürken, XRD ile kristal boyut tanımlanmaktadır. Tozların topaklanma derecelerini belirlemek amacı ile BET ve XRD teknikleri kullanılarak hesaplanan toz (d_{BET}) ve kristalin boyutlarının (d_{XRD}) orantılanması ile topaklanma derecesi Eşitlik 5.5 kullanılarak belirlenmiştir[17].

$$N = \frac{d_{BET}^3}{d_{XRD}^3} \quad (5.5)$$

5.2.4. Mikroyapı analizleri

Taramalı (SEM) ve geçirimli (TEM) elektron mikroskopları kullanarak sentezlenen tozların ve sinterlenmiş malzemelerin mikroyapıları incelenmiştir.

5.2.4.1. Taramalı elektron mikroskop çalışmaları

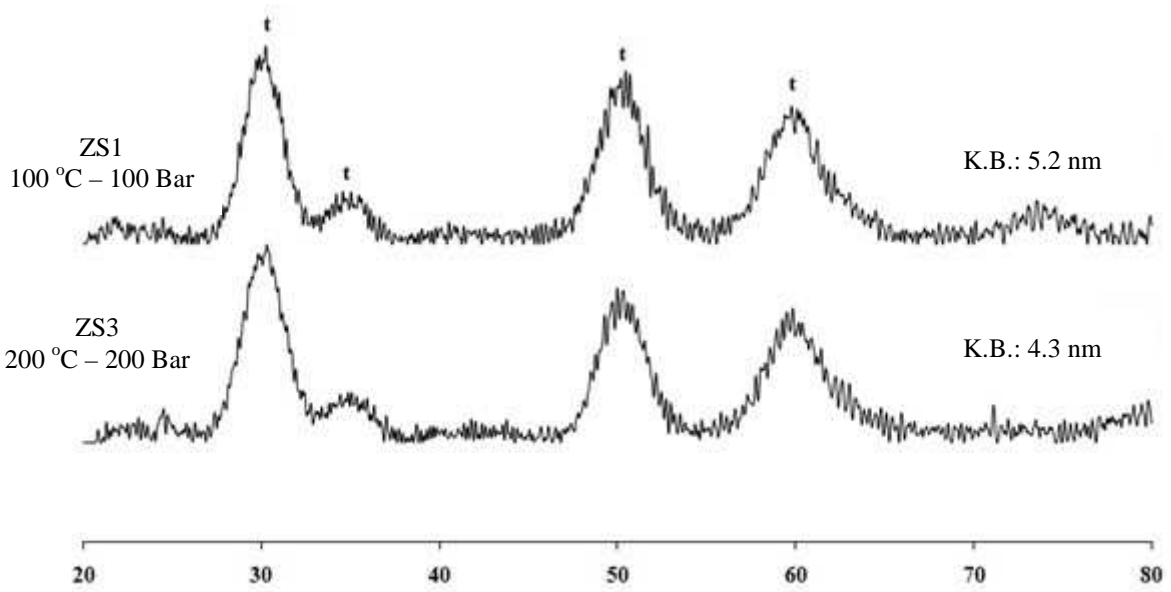
Sentezlenen tozların morfolojileri, topaklanma karakteristikleri ve sinterlenen yoğun malzemelerin mikroyapıları TÜBİTAK MAM'da bulunan JEOL 6335F (hızlandırma voltajı 20 kV) marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği SEM Laboratuvarında bulunan ZEISS EVO 50 EP (hızlandırma voltajı 0.2 – 30 kV) kullanılarak belirlenmiştir. Tozların küçük bir miktarı örnek tutucular üzerine yapıştırılmış karbon bantlar üzerine bastırılarak yapıştırılmış ve iletken bir yüzey oluşturmak için plazma sputtering ile altın kaplanmıştır. Sinterlenen yoğun malzemeler elmas pasta ile parlatılarak 1250°C'de 5 saat süre ile ısıl olarak dağlanmışlardır. Isıl dağlama tane sınırlarındaki serbest yüzey enerjini düşürerek elektron mikroskobu analizi için kaliteli mikro yapı görüntüsü alınmasını sağlamıştır.

5.2.4.2. Geçirimli elektron mikroskop çalışmaları

Nanokristallerin görüntüleri TÜBİTAK MAM'da bulunan JEOL 2100 LaB6 marka yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu, TEM, (hızlandırma voltajı 200 kV) kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen tozların küçük bir miktarı etanol içerisine ilave edilerek bir saat süre ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyonun bir kısmı bir pipet yardımı ile karbon kaplı bakır gritler (200 mesh gözenek açıklığında) üzerine damlatılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmışlardır.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deney öncelikle süperkritik şartların sağlandığı 100°C – 100 Bar kritik değerlerinde yapılmıştır. Farkların görülebilmesi amacı ile ikinci deney 250°C – 250 Bar kritik değerlerinde yapılmış olup, deney sırasında basınç ani bir şekilde artarak koruma diski patlamış ve deney tamamlanamamıştır. Emniyet açısından 3. Deney 200°C – 200 Bar kritik değerlerinde yapılmış ve deney sorunsuz olarak tamamlanmıştır. ZS1 ve ZS3 kodlu 1. ve 3. Deneyden elde edilen tozlar 1000°C’de kalsine edilmiş ve faz analizleri Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



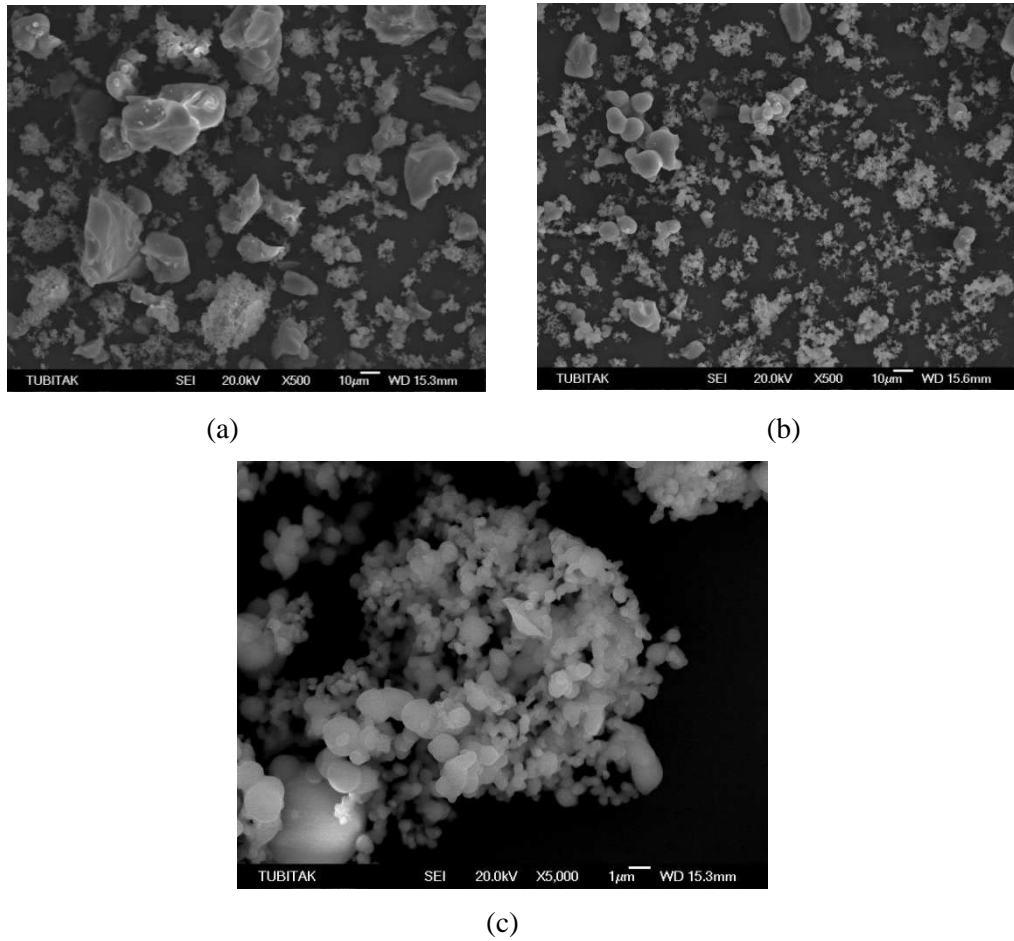
Şekil 6.1 1000 oC’de kalsine edilen ZS1 ve ZS3 kodlu tozların X-ışını kırınımları. (K.B.: Kristal boyut, t: tetragonal zirkonya)

100°C – 100 Bar ve 200°C – 200 Bar kritik şartlarında sentezlenen tozların yoğunluk değerleri yaklaşık olarak 2.8 gr/cm₃’tür. ZS1 ve ZS3 kodlu numunede elde edilen sonuçlara bakılınca küçük kristal boyutları dikkat çekmektedir. ZS1 kodlu tozun kristal boyutu 5.2 nm, ZS3 kodlu tozun kristal boyutu ise 4.3 nm olarak belirlenmiştir. Çok küçük kristal boyutlarına sahip olan bu tozlar yüksek yüzey enerjisi sebebiyle topaklanmış ve yüzey alanı değerleri oldukça düşmüştür. Tozların yüzey alanı değerleri ZS1 kodlu toz için 4.8 m²/g ve ZS3 kodlu toz için 3.4 m²/g’dir. Bu verilerle ters orantılı olarak tozların topaklanma değerleri ZS1 kodlu toz için 552226 ve ZS3 kodlu toz için 18054 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar deneyin yapıldığı kritik değerlerde süperkritik şartların topaklanma oluşumunu sağladığı görülmektedir. Çizelge 6.1’de ZS1 ve ZS3 kodlu tozların yüzey alanları, boyutları ve topaklanma dereceleri verilmiştir.

Çizelge 6.1 Süperkritik yöntem ile sentezlenen SiO₂-ZrO₂ kompozit tozların yoğunlukları, yüzey alanları, boyutları ve topaklanma dereceleri.

Deney Kodu	Yoğunluk ρ (gr/cm ³)	Yüzey Alanı S (m ² /g)	Kristal Boyutu d_{XRD} (nm)	Toz Boyutu d_{BET} (nm)	Topaklanma N
ZS1	2.93	4.8	5.2	426.6	552226
ZS3	2.68	3.4	4.3	658.4	18054

Şekil 6.2’de ZS1 (a) ve ZS3 (b) kodlu ham tozların ve 1000°C’de kalsine edilen ZS3 kodlu tozun (c) SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde tozlar geniş bir boyut dağılımında ve düzensizdirler. Küçük tanelerin bir araya gelerek iri ve düzensiz gözeneklere sahip olan geniş topaklanmalara sebep olduğu görülmektedir. Görüntüler topaklanma derecesi değerlerini desteklemektedir.

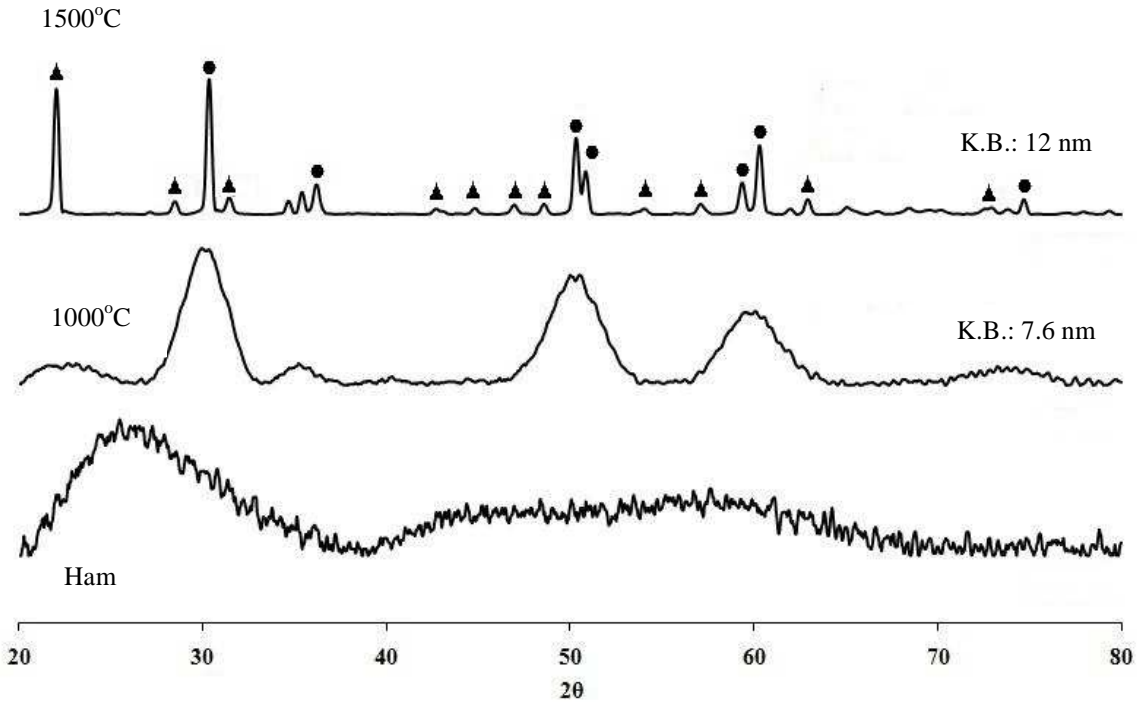


Şekil 6.1 (a) ZS1 ve (b) ZS3 kodlu ham numunelerin, 1000oC’de kalsine edilen (c) ZS3 kodlu tozların SEM görüntüleri.

Süperkritik akışkan yönteminin en önemli özelliklerinden biri deney parametrelerinin kolay bir şekilde değiştirilebilmesi ve bu değişimlerle toz özelliklerinin geniş bir aralıkta değiştirilebilmesidir. Bu nedenle ZS4 kodlu deneyde farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde tozlar sentezlenmiştir. 150°C – 150 barda yapılan ZS4 kodlu toza ait deneysel şartlar Çizelge 6.2’de gösterilmiştir. Deney sonrası tozların bir kısmı 1000°C bir kısmı da 1500°C’de sinterlenmiştir. Şekil 6.3’te ZS4 kodlu tozun farklı sıcaklıklardaki faz oluşumları verilmiştir. XRD sonuçlarına göre ham toz amorf bir yapıdayken, 1000°C’de sinterlenen tozlarda tetragonal zirkonya fazı gözlemlenmiştir. 1000°C’de tetragonal zirkonya’nın kristal boyutu 7.6 nm olarak belirlenmiştir. Sinterlenme sıcaklığı 1500°C’ye çıkartıldığında 28,7 nm boyutunda α -kristobalit formunda silika, eser miktarda monoklinik fazında zirkonya ve tetragonal zirkonya oluşmuştur. Sıcaklığın 1000°C’den 1500°C’ye çıkartılmasıyla tetragonal zirkonya’nın kristal boyutu 7.6nm’den 12 nm’ye yükselmiştir. Deney sonrası zirkonya’nın oda sıcaklığı ile 1500°C arasında tetragonal fazda kararlı olduğu görülmüştür. Tetragonal zirkonya belirli bir kritik boyutun altında tetragonal fazdaki kararlılığını monoklinik faza dönüşmeden koruyabilmektedir. ZS4 kodlu tozdaki tetragonal zirkonya’nın 12 nm’lik kristal boyutu tetragonal fazın geniş bir aralıkta kararlı kalmasını sağlamıştır.

Çizelge 6.2 ZS4 kodlu deneyin gerçekleştirildiği süperkritik şartlar.

Deney Kodu	Kompozisyon	Süperkritik Şartlar		
		Sıcaklık (°C)	Basınç (Bar)	Süre (saat)
ZS4	ZrO ₂ – SiO ₂	150	150	30



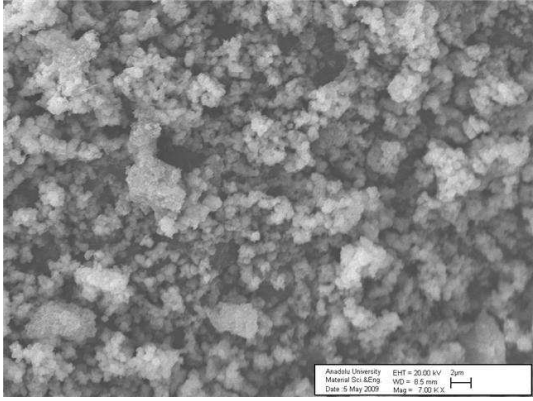
Şekil 6.2 ZS4 kodlu numunenin farklı sıcaklıklardaki faz analizleri (K.B. kristal boyutu, ▲: kristobalit, ●: tetragonal zirkonya).

150°C – 150 barda sentezlenen ZS4 kodlu numunenin 1000°C’de ki yoğunluk, yüzey alanı, kristal boyutu ve topaklanma dereceleri Çizelge 6.2’de verilmiştir. ZS1 ve ZS3 kodlu numunelerle karşılaştırıldığında ZS4 kodlu numunede uygulanan süperkritik şartlar toz özelliklerini pozitif olarak etkilemiştir. ZS1 ve ZS3 kodlu numunelerin aksine ZS4 kodlu numunenin yüzey alanında ciddi bir yükselme, topaklanma derecesi değerlerinde ise ciddi bir azalma gözlemlenmiştir. Süperkritik akışkan metodunun en büyük avantajı olan uygulanan basınç ve sıcaklık değerinin kolay bir şekilde değiştirilmesi, toz özelliklerinin iyileşmesini sağlamıştır. ZS4 kodlu numunenin yüzey alanı 171 m²/gr, topaklanma derecesi ise 5.47 olmuştur. ZS1 ve ZS3 kodlu numunelerde en yüksek yüzey alanı değeri 4.8 m²/g değeriyle ZS1 kodlu numunede gözlemlenmiştir. Bu değer ZS4 kodlu numuneye karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 166 m²/g artış göstererek 171 m²/g olmuştur. ZS1 ve ZS3 kodlu numunelerde en düşük topaklanma derecesi değeri 18054 olarak ZS3 kodlu numuneye aittir. Yine bu değer ZS4 kodlu numune ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 18049’luk bir düşüş göstererek 5.47 olmuştur. Görüldüğü üzere uygulanan sıcaklık ve basınç değerlerindeki küçük değişimler toz özelliklerini önemli ölçüde etkilemiştir.

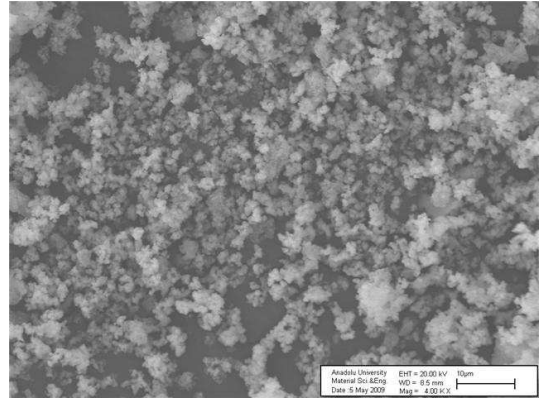
Çizelge 6.3 SiO₂-ZrO₂ (ZS4) tozunun yüzey alanı, boyutu ve topaklanma derecesi.

Deneysel Kodu	Yoğunluk ρ (gr/cm ³)	Yüzey Alanı S (m ² /g)	Kristal Boyutu d_{XRD} (nm)	Toz Boyutu d_{BET} (nm)	Topaklanma N
ZS4	2.62	171	7.6	13.4	5.47

Şekil 6.4'te ZS4 kodlu numunenin 1000°C'de ki SEM (a-b), Şekil 6.5'te ise TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüsünden elde edilen kristal boyutları XRD analizinden elde edilen kristal boyutu ile uyumluluk göstermektedir.

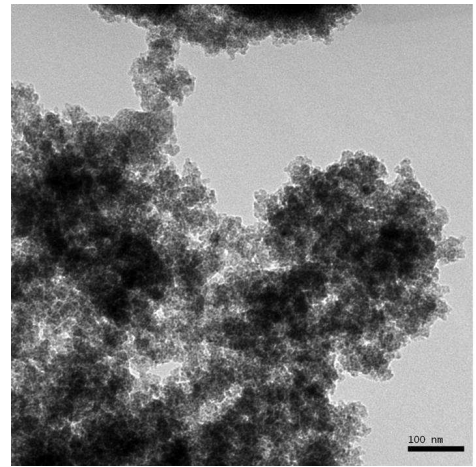
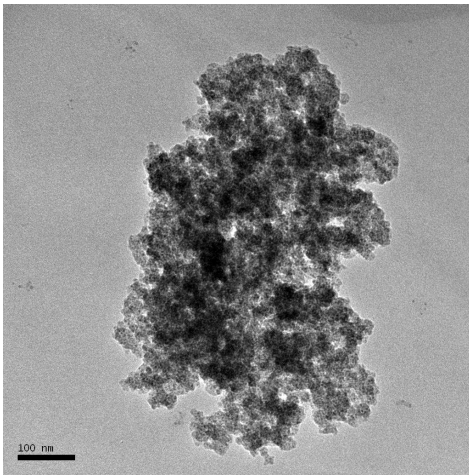


(a)



(b)

Şekil 6.3 1000°C'de kalsine edilen ZS4 kodlu numunenin SEM görüntüleri (a) x7000(b) x4000.



Şekil 6.4 1000°C'de kalsine edilen ZS4 kodlu numunenin TEM görüntüleri.

Elde edilen yüzey alanı, kristal boyutu ve topaklanma dereceleri değerleri Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.4 ZS1, ZS2 ve ZS4 kodlu numunelerin yüzey alanları, kristal boyutları ve topaklanma dereceleri.

Deney Kodu	Yüzey Alanı S (m²/g)	Kristal Boyutu d_{XRD} (nm)	Topaklanma N
ZS1	4.8	5.2	552226
ZS3	3.4	4.3	18054
ZS4	171	7.6	5.47

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans çalışmasında; süperkritik CO₂ yöntemi kullanılarak nanokristalin zirkonya– silika kompozit tozunun sentezi, tetragonal zirkonya fazının geniş bir sıcaklık aralığında kararlılığının korunması ve sentezleme esnasında topaklanma probleminin kontrol edilmesi amaçlanmıştır.

Farklı sıcaklık ve basınç değerlerine sahip süperkritik şartlar altında tozlar sentezlenmiş ve topaklanma değerleri tanımlanmıştır. Topaklanmanın azaltılmasında ve yüksek yüzey alanına sahip tozların üretilmesinde süperkritik CO₂ yönteminin kullanılması; herhangi bir katkı maddesine gereksinim duyulmadan, operasyonel adımlara herhangi bir ilave yapılmadan sadece basınç ve sıcaklık değerlerinde yapılan oynamalarla mümkün olmuştur.

Bir toz yığınının topaklanma derecesini özellikle de miktarı, boyutu ve geometrisi açısından doğru bir şekilde tanımlamak mümkün değildir. Bu nedenle en basit ve anlamlı yöntem olarak bir toz kütesinin BET cihazından elde edilen toz ve XRD cihazından elde edilen kristal boyutları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma ile elde edilen sonuç ile tozların topaklanma dereceleri hakkında göreceli değerlendirmeler yapılmıştır.

Süperkritik yöntem ile sentezlenen ZrO₂-SiO₂ nanokristalin kompozit tozların üretiminde başlangıçta hazırlanan çözeltiye herhangi bir ilave yapılmadan topaklanma derecesi N=5'e düşürülmüştür.

Süperkritik yöntem ile elde edilen topaklanma değerleri göz önüne alındığında, topaklanma probleminin iyileştirilmesinde süperkritik yöntemin oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Literatürde ki diğer nanotoz üretim yöntemlerinden elde edilen verilerle karşılaştırıldığında ilave maddesi katılmadan alınan sonuçlardan daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde ancak ilave katkı maddeleriyle ulaşılabilen değerlere hiçbir ilave yapılmadan ulaşılmıştır.

Öneriler

Süperkritik karbondioksit yöntemi avantajlarından dolayı göz ardı edilemeyecek özelliklere sahiptir. Gelişen nanoteknoloji dünyasında çok önemli bir yere sahip olacak olan bu yöntem daha yüksek basınçlara ve sıcaklıklara dayanacak reaktörlerle gerek nanokristalin kompozit toz üretiminde gerekse diğer alanlarda üretilecek ürünlerin geliştirilmesinde önemli rol oynayabilir. Daha yüksek değerlere dayanan reaktörlerin üretilmesiyle son ürün olarak kristal tozların üretilip üretilmediği araştırılabilir. Geniş sıcaklık ve basınç aralığında çalışmalar

yapılıp son ürünlerin özellikleri incelenebilir. Çalışmalar uzun süreli yapılarak zamanın etkileri araştırılabilir.

Süperkritik karbondioksit yöntemi ile fonksiyonel seramik tozları elde etmek mümkündür. Literatürde diğer yöntemlerle üretilmiş nanotozların süperkritik karbondioksit yöntemiyle üretimi denenebilir. Farklı kritik sıcaklık ve basınç değerlerinde üretilen tozların analizleri yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Aymonier, C., and Cansell, F., 2009, Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids, *J. of Supercritical Fluids*, 47,508-516.
- [2] Aymonier, C., Cansell, F., Garrabos, Y., Reveron, H., Serani, A., L., 2006, Review of supercritical fluids in inorganic materials science, *J. of Supercritical Fluids* 38, 242–251
- [3] Aymonier, C., Cansell, F., Serani, A., L., 2003, Current opinion in solid state & material science, 7, 331-340.
- [4] Bahrami, M. and Ranjbarian, S., 2007, Review production of micro- and nano-composite particles by supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, 40, 263-283.
- [5] Bal, B., S., Garino, J., Ries, M., Rahaman, M., N., 2007, A review of ceramic bearing materials in total joint arthroplasty. *Hip Int*,17, 21-30.
- [6] Beckman, E., J., 2004, Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing, *J. of Supercritical Fluids*, 28, 121-191.
- [7] Boch, P., and Niepce, J-C., 2007, Ceramic materials processes, properties and applications, p.120.
- [8] Callister, W., D., 2003, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 6th ed., John Wiley, New York, 2003, p.820, ISBN 0-471-22471-5.
- [9] Cansell, F., Chevalier, B., Demourgues, A., Etourneau, J., Even, C., Garrabo, Y., Pessey V., Petit, S., Tressaud, A. and Weill F., 1999, Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis, *J. Mater. Chem.*, 9, 67-75
- [10] Carter, C., and B., Norton, M., G., 2007, *Ceramic materials science and engineering*, Springer, p.716.
- [11] Carter, C., B., and Norton, M., G., 2007, *Ceramic material:science and engineering*, Springer Press, ISBN 0387462708, p 716.
- [12] Christel, P., Meunier, A., Heller, M., Torre, J., P., Peille, C., N., 1989, Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially stabilized zirconia, *J. Biomed. Mater. Res.*, 23, 45-61.
- [13] Çağlar, Ö., 1999, The preparation, characterization and sintering of nanocrystalline ceramics, İzmir Institute of Technology. 47p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [14] Çalışkan, H., 2009, SiO₂ ve ZrO₂ İnce filmlerin hazırlanması ve optik özelliklerinin incelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [15] Denry, I., Kelly J., R., 2008, State of the art of zirconia for dental applications. Dent Mater , 24, 299-307.
- [16] Donovan, T., E., 2008, Factors essential for successful all-ceramic restorations. J Am Dent Assoc, 139, 14-18.
- [17] Edelstein, A. S., Cammanata, R. C., Ed, 1996, Nano materials: synthesis, properties and applications, USA, 147- 340.
- [18] Geçkinli, E., A., 1991, İleri teknoloji malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul 1-10.
- [19] Geçkinli, E., A., 1992, İleri teknoloji malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, İstanbul 10-14.
- [20] Hakuta, Y., Hayashi, H. and Arai, K., 2003, Fine particle formation using supercritical fluids, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7,341-351.
- [21] Hwang H., S., Lee W-K., Hong S-S., Jin S-H., Lima, K., T., 2007, Dispersion polymerization of MMA in supercritical CO₂ in the presence of poly(poly(ethylene glycol) methacrylate-co-1H,1H,2H,2H-perfluorooctylmethacrylate), J. of Supercritical Fluids, 39, 409–415.
- [22] Jung, J. and Perrut, M., 2001, Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey, Journal of Supercritical Fluids 20,179-219.
- [23] Kirk R., E., Otmer, D., F., Grayson, M., Eckroth, D., 1984, Encyclopedia of chemical technology, John Wiley and Sons, New York, 24, 863 – 901
- [24] Kirk, R., E., Otmer, D.,F., Grayson, M., Eckroth, D., 1978, Encyclopedia of chemical technology, John Wiley & Sons, New York, 1 : 31-35.
- [25] Knez, Z. and Weidner, E., 2003, Particles formation and particle design using supercritical fluids, Current Opinion in Solid State and Materials Science 7,353-361.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [26] Lewis, J., A., 2000, Colloidal processing of ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 83 [10] 2341-59.
- [27] Luther, W., 2004, Industrial application of nanomaterials chances and risks technology analysis. 119p.
- [28] Manicone, P., F., Rossi, I., P., Raffaelli, L., 2007, An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. J Dent, 35, 819-826.
- [29] Marmach, M., Servent, D., Hannink, R. H. J., Murray, M. J., Swain, M. V., 1984, Toughened PSZ ceramics-their role as advanced engine components Metal Powder Report, 15, 7-12.
- [30] Miller, G.L., 1957, Metallurgy of the rarer metals-II, Bulterworths Scientific Publications, London, 216-221.
- [31] Piconi, C., Maccauro, G., 1999, Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials, 20, 1-25.
- [32] Rahaman, M., N., 1995, Ceramic processing and sintering, Marcel Dekker inc., 875 p.
- [33] Rantakyla, M., 2002, The effects of initial drop size on particle size in the supercritical antisolvent precipitation (SAS) technique, Journal of supercritical fluids 24, 251-263.
- [34] Reverchon, E. and Adami, R., 2006, Nanomaterials and supercritical fluids, J. of Supercritical Fluids, 37,1-22.
- [35] Savage, P., E., 1999, Organic chemical reactions şn supercritical water, Chemical Review, 99, 603-621.
- [36] Shackelford, J., F., Doremus, R., H., 2001, Ceramic and glass materials ceramic materials: processes, properties and applications, Boch, P., Niepce, J-C., (Eds), Hermes Science Publications, ISBN-13: 978-1-905209-23-1.
- [37] Steele, B., C., H., Drennan, J., Slotwinski, R., K., Branäs, N., Butler, E., P., 1981, Factors influencing the performance of zirconia-based oxygenmonitors, advances in Ceramics Vol. 3: Science and Technology of Zirconia, Heuer A., H., Hobbs L., W., (Eds), The American Ceramic Society, 3, 286.
- [38] Subra, P., 1999, Powders elaboration in supercritical media: comparison with conventional routes, Powder Technology, 103, 2-9.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [39] Tuncer, M., 2011, Nanokristal zirkonya içerikli kompozitlerin sentezi ve topaklanma probleminin önlenilmesi, Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı.
- [40] Zeng, W., M., Guo, L., 1998, A New Sol-Gel Route using inorganic salt for synthesing Al_2O_3 nano powders, Nano Struct. Mat. Sci. 543 – 550.