

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ENDODONTİDE KULLANILAN NİKEL – TİTANYUM ESASLI  
KULLANILMIŞ DÖNER DİŞ EĞELERİNDEN METALİK DEĞERLERİN  
GERİ KAZANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Muhammed İhsan ÖZGÜN**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı**

**Haziran 2018**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ENDODONTİDE KULLANILAN NİKEL – TİTANYUM ESASLI  
KULLANILMIŞ DÖNER DİŞ EĞELERİNDEN METALİK DEĞERLERİN  
GERİ KAZANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Muhammed İhsan ÖZGÜN  
(506141209)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahmut Ercan AÇMA  
Eş Danışman: Dr. Öğr. Üy. Yasin Ramazan EKER**

**Haziran 2018**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141209 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Muhammed İhsan ÖZGÜN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "ENDODONTİDE KULLANILAN NİKEL-TİTANYUM ESASLI KULLANILMIŞ DÖNER DİŞ EĞELERİNDEN METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Mahmut Ercan AÇMA** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Eş Danışman :** **Dr. Öğr. Üy. Yasin Ramazan EKER** .....  
Necmettin Erbakan Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Dr. Öğr. Üy. Mehmet Şeref SÖNMEZ** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Necip ÜNLÜ** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi** : **27 Nisan 2018**  
**Savunma Tarihi** : **4 Haziran 2018**





*Eşime,*





## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamda tez konusunda bana danışmanlık yapan; bu hususla alakalı olarak yer ve zaman tanımayan, tez çalışmalarının yanında hayat tecrübesi ile ileriye dönük çalışmalarımda önemli ölçüde katkısı olacak altın değerinde bilgiler veren pek değerli hocam Prof. Dr. Mahmut Ercan AÇMA'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans tezime ışık tutan bilgilerinden dolayı ve imkansızlıklar içinde sıradışı düşünce tarzı ile bir yol bulan eş danışmanım çok kıymetli hocam Dr. Öğr. Üy. Yasin Ramazan EKER'e, çalışma konusu olarak fikir veren ve tıbbi bilgileri ile teze katkı sağlayan Necmettin Erbakan Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi hocalarından Dr. Öğr. Üy. Arslan TERLEMEZ'e, değerli iş arkadaşım Araş Gör. Ahmet Burçin BATIBAY'a ve Araş Gör. Selcen ATALAY'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmamın sonlandırılmasında beni motive eden babam Mustafa ÖZGÜN'e ve duasını benden esirgemeyen annem Memdühe ÖZGÜN'e, hep nazımı çeken kardeşim İbrahim Ziya ÖZGÜN'e ve hepsinden öte kendisi ile tanıştığım bu yana hep yanımda duran değerli eşim Ümmü ÖZGÜN'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Hayatta geç tanışmama rağmen kendisini tanıdığım günden bu yana hayat felsefemin şekillenmesinde çok büyük emeği geçen Sayın Levent UÇKAN'a ve onun sevenlerine en özel teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2018

Muhammed İhsan ÖZGÜN  
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
KISALTMALAR .....	xi
SEMBOLLER .....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxi
SUMMARY .....	xxiii
<b>1. GİRİŞ ve AMAÇ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORİK İNCELEME .....</b>	<b>3</b>
2.1. Endodonti ve Nikel – Titanyum Alaşımların Endodontide Kullanımı .....	3
2.1.1. Endodonti nedir? .....	3
2.1.2. Endodonti tarihinde diş eğesi olarak kullanılan malzemeler .....	4
2.1.3. Ni – Ti alaşımların endodontide tercih edilme sebepleri .....	6
2.1.4. Ni – Ti alaşımların kullanım ömrü ve ülkemizde kullanımı .....	8
2.1.5. Ni – Ti alaşımları ve üretimi .....	8
2.2. Geri Kazanımı Yapılan Bazı Metaller ile Nikel ve Titanyum Kazanımı .....	12
2.2.1. Bakır .....	12
2.2.2. Çelik ve dökme demir .....	13
2.2.3. Alüminyum .....	15
2.2.4. Nikel.....	16
2.2.5. Titanyum .....	18
2.2.6. Altın .....	22
2.2.7. Çinko .....	27
2.3. Ni – Ti Eğelerin Geri Kazanımında Hidrometalurjik Yöntemler .....	29
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>31</b>
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ham Maddeler .....	31
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sarf Malzemeler .....	35
3.3. Deneysel Çalışmalarda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar .....	35
3.3.1. Liç deneyleri .....	38
3.3.2.1 Oda sıcaklığında yapılan ve ısıtılarak yapılan liç deneyleri.....	40
3.3.2.2 Asitte pişirme ile yapılan liç deneyleri.....	41
3.3.2.3 Karıştırmasız otoklavlı liç deneyleri .....	42
3.3.2.4 Altın ve nikel kaplamalı tutucu kısım için ısıtmalı liç deneyleri .....	44
3.3.2. Hidroksit çöktürme ve dehidratasyon deneyleri .....	45
3.3.2.1. Ni(OH) <sub>2</sub> ve Ti(OH) <sub>4</sub> çöktürme ve dehidratasyon deneyleri.....	45
3.3.2.2. Tutucu kısmın liç çözeltisinden metal hidroksit çöktürme ve dehidratasyon deneyleri.....	47
<b>4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME .....</b>	<b>49</b>
4.1. Liç Deneylerine Ait Deney Sonuçları .....	49
4.1.1. Oda sıcaklığında yapılan ve ısıtılarak yapılan liç deneylerinin sonuçları .....	49
4.1.2. Asitte pişirme tekniği ile yapılan liç deney sonuçları .....	50

4.1.3. Karıştırmasız otoklav ile yapılan liç deney sonuçları .....	53
4.1.4. Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımının ısıtmalı liç deney sonuçları	56
4.2. Hidroksit Çöktürme ve Dehidratasyon Deneylerine Ait Deney Sonuçları .....	59
4.2.1. Ni(OH) <sub>2</sub> ve Ti(OH) <sub>4</sub> çöktürme ve dehidratasyon deney sonuçları .....	59
4.2.2. Tutucu kısmın liç çözeltisinden metal hidroksit çöktürme ve dehidratasyon deney sonuçları .....	61
<b>5. DENEY SONUÇLARI VE ÖNERİLER.....</b>	<b>65</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>71</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>75</b>



## KISALTMALAR

<b>VAR</b>	: Vacuum Arc Remelting (Vakum Altında Tekrarlı Ergitme)
<b>VIM</b>	: Vacuum Induction Melting (Vakum Altında İndüksiyon ile Ergitme)
<b>y.y.</b>	: Yüzyıl
<b>Ni – Ti</b>	: Nikel ve Titanyum Esaslı Süper Alaşım
<b>HV</b>	: Hardness of Vickers (Vickers Sertliği)
<b>HB</b>	: Hardness of Brinell (Brinell Sertliği)
<b>g</b>	: Gram
<b>J</b>	: Joule (Enerji Birimi)
<b>m</b>	: Metre
<b>akb</b>	: Atomik Kütle Birimi
<b>MN</b>	: Meganewton
<b>kW</b>	: Kilowatt
<b>kW-h</b>	: Kilowatt-saat (Enerji Birimi)
<b>PGM</b>	: Platin Grubu Metaller
<b>DM</b>	: Değerli Metaller
<b>EAF</b>	: Electric Arc Furnace (Elektrik Ark Ocağı)
<b>AAS</b>	: Atomic Absorption Spectrometry (Atomik Absorpsiyon Spektrometresi)
<b>XRF</b>	: X Işınları Floresans Spektrometresi
<b>XRD</b>	: X Işınları Difraktometresi
<b>SEM</b>	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
<b>EDX</b>	: Energy Dispersive Analysis (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
<b>ml</b>	: Mililitre
<b>M</b>	: Molar (mol/l)
<b>cm<sup>3</sup></b>	: Santimetreküp
<b>pH</b>	: Potential of Hydrogen (Asidiklik – Baziklik Derecesi)
<b>IME</b>	: The Institute of Process Metallurgy and Metal Recycling at RWTH Aachen University (RWTH Aachen Üniversitesi Proses Metalurjisi ve Metal Geri Kazanım Enstitüsü)



## SEMBOLLER

<b>°C</b>	: Celcius (Sıcaklık Derecesi)
<b>K</b>	: Kelvin (Sıcaklık Derecesi)
<b>Ω</b>	: Ohm (Elektriksel Direnç)







## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1: Ni – Ti üretim metodlarının açıklaması .....	10
Çizelge 2.2: Çeliğin sektörlere göre geri kazanımı .....	14
Çizelge 2.3: Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	16
Çizelge 2.4: Nikelin kullanım alanlarına göre dağılımı.....	18
Çizelge 2.5: Titanyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	18
Çizelge 2.6: Titanyum mineralleri ve kompozisyonları .....	19
Çizelge 2.7: Altının fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	23
Çizelge 3.1: Geri kazanımı yapılan Ni – Ti esaslı eğenin XRF analiz sonuçları. ....	31
Çizelge 3.2: Geri kazanımı yapılan altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn esaslı tutucunun XRF analiz sonuçları. ....	32
Çizelge 3.3: Oda sıcaklığında liç deneyleri için sabit parametreler. ....	40
Çizelge 3.4: Isıtma ile yapılan liç deneyleri için sabit parametreler.....	41
Çizelge 3.5: Asitte pişirme deneyleri için sabit parametreler. ....	42
Çizelge 3.6: Asitte pişirme sonrası ikincil ısıtma ile çözündürme işlemine ait parametreler. ....	42
Çizelge 3.7: Karıştırmasız otoklavlı liç deneylerinde sabit parametreler.....	43
Çizelge 3.8: Tutucu kısmın farklı konsantrasyonda yapılan liç deneylerine ait sabit parametreler. ....	44
Çizelge 3.9: Tutucu kısmın farklı sürelerde yapılan liç deneylerine ait sabit parametreler. ....	45
Çizelge 3.10: Ni ve Ti içeren çözeltiden metal hidroksit çöktürme deneylerine ait sabit parametreler. ....	46
Çizelge 3.11: Ni ve Ti içeren çözeltiden çöktürülen Ni(OH) <sub>2</sub> ve Ti(OH) <sub>4</sub> için dehidratasyon deneylerine ait sabit parametreler. ....	46
Çizelge 3.12: Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> ve Zn <sup>2+</sup> iyonları içeren stok nitrat çözeltisinden metal hidroksit çöktürme deneylerine ait sabit parametreler. ....	47
Çizelge 3.13: Cu – Zn alaşımının çözüldüğü nitrat çözeltisinden çöktürülen Cu(OH) <sub>2</sub> ve Zn(OH) <sub>2</sub> için dehidratasyon deneylerine ait sabit parametreler.....	47
Çizelge 4.1: Seyreltik (0,5 M) mineral asitlerinde Ni – Ti eğerlerin çözünme verimleri. ....	49
Çizelge 4.2: Asitte pişirme deneyinde numune / asit oranı ve alaşımın çözünme verimi ilişkisi. ....	50



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: İnsan dişinin anatomik yapısı .....	3
Şekil 2.2: Ni – Ti alaşımların kullanıldığı tork kontrollü döner sistem örneği (Giromatic).....	5
Şekil 2.3: Paslanmaz çelik, Ni – Ti alaşımları ve insan kemiğinin şematik gerilim-gerinim eğrisi .....	6
Şekil 2.4: Ni – Ti alaşımı kanal eğelerinin kullanım şekli .....	7
Şekil 2.5: Şekil hafızalı Ni – Ti alaşımı östenit-martenzit dönüşüm diyagramı.....	7
Şekil 2.6: Nikel – Titanyum faz denge diyagramı .....	9
Şekil 2.7: Ni – Ti alaşımı üretim prosesleri .....	10
Şekil 2.8: Ni – Ti alaşımın şekillendirilmesi .....	11
Şekil 2.9: Ni – Ti tel üretimi ve şekil hafızalı özellik kazandırma süreç akışı .....	11
Şekil 2.10: Son 60 yılda hurda bakır miktarına göre geri kazanım .....	12
Şekil 2.11: Bakır anot döküm makinesi.....	13
Şekil 2.12: Bakırın elektroliz ile saflaştırılması .....	13
Şekil 2.13: Türkiye’de çelik üretimi ve üretimde kullanılan hurda miktarı .....	14
Şekil 2.14: 1950 ila 2010 yılları arası birincil kaynaktan ve hurdadan alüminyum üretim miktarı .....	15
Şekil 2.15: Nikel kaplama yapılmış musluk ve su armatürleri .....	16
Şekil 2.16: Van Arkel – De Boer yöntemi ile üretilmiş titanyum kristal çubuk .....	20
Şekil 2.17: 2006 yılı verilerine göre titanyum metalinin birincil ve ikincil kaynaktan üretimi .....	21
Şekil 2.18: IME tarafından geliştirilen geri kazanım prosesinde girdi ve çıktılar.....	22
Şekil 2.19: Kuyum sektöründen gelen karışık hurda.....	23
Şekil 2.20: Wohwill hücresi ve yarı geçirgen zara sahip Fizzer hücresinin şematik görünümü .....	25
Şekil 2.21: Solvent ekstraksiyon ile altın kazanımı.....	26
Şekil 2.22: Metallerin oksitlenme eğilimi-sıcaklık ilişkisini veren Ellingham diyagramı.....	26
Şekil 2.23: Waelz prosesinde kullanılan döner fırınlardan görünüm .....	28
Şekil 2.24: Çinko redüksiyon elektroliz hücresi şematik gösterimi .....	29
Şekil 3.1: Kullanılmış Ni – Ti endodontik eğeler ve bileşenlerinin fiziksel ayrımı ..	31
Şekil 3.2: Ni – Ti endodontik eğesi uç kısımlarının XRD paterni .....	32
Şekil 3.3: Altın ve nikel kaplı tutucu kısmın XRD paterni.....	33
Şekil 3.4: Kullanılmış Ni – Ti eğelerin kesit yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDX element haritası .....	34
Şekil 3.5: Cu – Zn alaşımı tutucu kısmın kesitinden SEM-EDX görüntüsü .....	34
Şekil 3.6: Teflon kaplamalı 40 ml karıştırmasız paslanmaz çelik otoklav.....	35
Şekil 3.7: XRF analizi için kullanılan Rigaku marka cihaz.....	36
Şekil 3.8: XRD analizi için kullanılan GNR marka cihaz .....	36
Şekil 3.9: SEM ve EDX analizi için kullanılan HITACHI marka cihaz .....	37

<b>Şekil 3.10:</b> Çöktürülen TiO <sub>2</sub> fazların analizinin yapıldığı Renishaw marka Konfokal Raman Spektroskopisi cihazı.....	37
<b>Şekil 3.11:</b> Isıtma için kullanılan NABERTHERM marka fırın.....	38
<b>Şekil 3.12:</b> Karıştırmasız otoklav ile yapılan liç işlemlerinde ısıtma esnasında fırın gücünün ölçülmesi için kullanılan cihaz .....	38
<b>Şekil 3.13:</b> Tez çalışmasında izlenen akış şeması.....	39
<b>Şekil 3.14:</b> Liç deneylerinde kullanılan manyetik karıştırıcı düzeneği .....	40
<b>Şekil 3.15:</b> Asitte pişirme tekniğinde Ni – Ti alaşımı eğerlerin ve asidin fırına konulma şekli .....	42
<b>Şekil 3.16:</b> Otoklavlı liç deneylerinde kullanılan karıştırmasız paslanmaz çelik otoklavın fırında kullanılma biçimi.....	43
<b>Şekil 3.17:</b> Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı tutucu kısmın liç deneylerinin yapıldığı reflüks sistemi .....	44
<b>Şekil 3.18:</b> Süzme işlemleri için kullanılan vakumlu seramik filtre.....	45
<b>Şekil 3.19:</b> Hidroksit çöktürme deneylerinin yapıldığı manyetik karıştırıcı ve pH metre düzeneği .....	46
<b>Şekil 4.1:</b> Asitte pişirme sonrası çözünme reaksiyonu (a) ve bir gün dinlendirme sonrasında berraklaşan çözelti (b). .....	50
<b>Şekil 4.2:</b> Çözelti fazındaki metal miktarının numune / asit oranı ile ilişkisi.....	51
<b>Şekil 4.3:</b> Çökeltideki metal miktarı ile numune / asit oranı ilişkisi.....	51
<b>Şekil 4.4:</b> Numune / asit oranı ile Ni – Ti alaşım numuneden çözelti ve çökeltiye geçen toplam metal miktarı .....	52
<b>Şekil 4.5:</b> İkincil ısıtma sonucu elde edilen nikel ve titanyum içerikli çözelti. ....	52
<b>Şekil 4.6:</b> Karıştırmasız otoklav liçi ile elde edilen “black liqueur” olarak isimlendirilen nikel ve titanyum içerikli çözelti .....	53
<b>Şekil 4.7:</b> Numune / asit oranı 1/3 olan 20 ml asit çözeltisinde otoklavda yapılan çözündürme verimleri ve sıcaklık – süre ilişkisi. ....	54
<b>Şekil 4.8:</b> Numune / asit oranı 1/3 olan 10 ml asit çözeltisinde otoklavda yapılan çözündürme verimleri ve sıcaklık – süre ilişkisi. ....	54
<b>Şekil 4.9:</b> Numune / asit oranı 1/5 olan 20 ml asit çözeltisinde otoklavda yapılan çözündürme verimleri ve sıcaklık – süre ilişkisi .....	55
<b>Şekil 4.10:</b> Numune / asit oranı 1/5 olan 10 ml asit çözeltisinde otoklavda yapılan çözündürme verimleri ve sıcaklık – süre ilişkisi .....	56
<b>Şekil 4.11:</b> Tutucu kısmın nitrik asit ile liç işleminde çözünmeden kalan kısımları (hacimce asit / çözelti oranında).....	56
<b>Şekil 4.12:</b> Tutucu kısmın nitrik asit ile liç işleminde çözünmeden kalan kısmındaki metallerin ağırlıkça yüzde dağılımı (hacimce asit / çözelti oranında).....	57
<b>Şekil 4.13:</b> Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı kısmın nitrik asitte ısıtma süresi ile çözünmeden kalan kısımdaki metal oranı .....	58
<b>Şekil 4.14:</b> Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı kısmın nitrik asitte ısıtma süresine göre çözünmeden kalan kısımlar .....	58
<b>Şekil 4.15:</b> 6 saatlik ısıtma sonrası çözünmeden kalan malzeme yüzeyinde oyuk kısımlarında görülen çinkonun fakirleştiğini gösteren Cu ve Zn haritası.....	59
<b>Şekil 4.16:</b> Dehidratasyon ile elde edilen TiO <sub>2</sub> (anatas)(a) ve NiO tozu (b) .....	59
<b>Şekil 4.17:</b> Dehidratasyon ile elde edilen TiO <sub>2</sub> (anatas) yapısının XRD paterni.....	60
<b>Şekil 4.18:</b> Dehidratasyon ile elde edilen TiO <sub>2</sub> (anatas) yapısının Raman spektroskopisi .....	60
<b>Şekil 4.19:</b> Degussa P – 25 referans TiO <sub>2</sub> Raman spektroskopisi .....	61
<b>Şekil 4.20:</b> Dehidratasyon ile elde edilen NiO yapısının XRD paterni. ....	61
<b>Şekil 4.21:</b> pH değerinin ayarlanması ile hidroksit çöktürme işlemi.....	62

<b>Şekil 4.22:</b> Dehidratasyon ile elde edilen CuO tozunun XRD paterni .....	<b>63</b>
<b>Şekil 4.23:</b> Dehidratasyon ile elde edilen ZnO / NiO tozunun XRD paterni .....	<b>63</b>
<b>Şekil 5.1:</b> 30 dakika – 225 °C ve 120 dakika – 150 °C değerlerinde fırının ısıtma için harcadığı enerji .....	<b>66</b>
<b>Şekil 5.2:</b> Çalışır durumda olan Ni – Ti esaslı alaşım ve tutucu kısmı için geri kazanım süreci .....	<b>69</b>





## ENDODONTİDE KULLANILAN NİKEL – TİTANYUM ESASLI KULLANILMIŞ DÖNER DİŞ EĞELERİNDEN METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI

### ÖZET

Nikel – titanium esaslı alaşımlar, endodontide diş kanal tedavisinde kanal eğesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Diş kanal tedavisinde Ni – Ti alaşımlarının tercih edilmesinin başlıca sebepleri; yüksek mukavemet göstermeleri, biyo uyumlu olmaları, yüksek korozyon dayanımına sahip olmaları, süper elastiklik gösterebilmeleri ve şekil hafızalı özellik kazandırılarak tekrarlı kullanılabilen bir ürün haline getirilebilmeleridir. Ülkemizde ve dünyada, endodontide Ni – Ti alaşımı döner diş eğeleri ile tedavi sistemleşmiş bir hal almıştır. Tek bir dişin tedavisi bile farklı tip ve boylarda Ni – Ti alaşımı eğeler yardımı ile gerçekleştirilmektedir. Diş kanal tedavisinde Ni – Ti alaşımının her bir ege için bir veya iki kullanımlık olması önerilmektedir. Ancak sterilizasyon yapılsa bile eğelerde meydana gelen aşınma, eğenin aşındırma kabiliyetini kaybetmesine sebep olmakta ve tekrarlı kullanımı sınırlandırmaktadır. Ni – Ti alaşımı döner diş eğeleri sınırlı kullanımlarından sonra tıbbi atıklarla birlikte toplanmakta ve bilinen bir metalurjik kazanım sürecine tabi tutulmamaktadır.

Ülkemizde yılda iki milyona yakın kanal tedavisi yapılmakta olup, bu kanal tedavilerinin % 80'inde Ni – Ti alaşımı döner diş eğelerinin kullanıldığı Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı'na rapor edilmiştir. Bu eğeler, ağırlıkça % 55 – 60 nikel ile % 40 – 45 titanyum içermektedir. Tutucu kısımları, çok defa pirinç alaşımdan imal edilmekte olup ağız florasında korozyona maruz kalmaması için altın ile kaplanmıştır. Ni – Ti alaşımı uç kısımlar nikel ve titanyum kaynağı olarak değerlendirilebilecek niteliktedir. Altın ve nikel kaplamalı pirinç alaşımı tutucu kısmın geri kazanımı da dahil edildiğinde, bu işlemin geri kazanım maliyetini düşürmesi beklenebilir.

Bu tez kapsamında döner diş eğesi olan, nikel ve titanyum esaslı uç kısmının, derişik asitte çözme, sülfürik asitte pişirme ve karıştırmasız otoklav ortamında derişik sülfürik asitte çözme gibi yüksek korozif ortamlarda, farklı liç teknikleri ile hidrometalurjik olarak geri kazanımı sağlanmaya çalışılmıştır. Liç işlemlerinde asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre parametreleri incelenmiştir. Bu yöntemler içerisinden tam çözünme veriminin sağlandığı, otoklav ortamında derişik sülfürik asitte liç işlemi için optimizasyon yapılmıştır. Geri kazanım sonunda kostik soda (NaOH) ile pH ayarlaması yapılarak  $Ti(OH)_4$  ve  $Ni(OH)_2$  elde edilmiş, dehidratasyon ile birlikte NiO ve  $TiO_2$  (anatas) fazlarına ulaşılmıştır.

Altın ve nikel kaplamalı pirinç alaşımından imal edilen tutucu kısım ise nitrik asit ortamında ısıtılarak liç edilmiş, altından gayrı metallerin tamamına yakını çözelti ortamına alınarak altın kaplama, alaşımdan ayrılmıştır. Altından gayrı metaller, kostik soda ile pH ayarlaması yapılarak çöktürülmüş ve çöken metal hidroksitlerin katı / sıvı ayrımı yapıldıktan sonra dehidratasyon ile su molekülleri yapıdan

uzaklaştırılarak, CuO, ZnO elde edilmiştir. Altın ve nikel kaplamalı pirinç alaşımı tutucu kısmın Ni – Ti alaşımı uç ile beraber geri kazanımı, bu konuda tasarlanacak geri kazanım sürecini daha da cazip hale getirilmiştir.





## **RECOVERY OF METALLIC VALUES FROM DISPOSED NICKEL – TITANIUM ROTARY ENDODONTIC FILES**

### **SUMMARY**

Endodontics is a branch of dental medicine that deal with dental problems that advanced to tooth pulp. The first aim of endodontic treatment is prevent tooth losses. Whatever tooth disease, endodontic treatment can be result in tooth saving. Before the widespread use of nickel-titanium alloys in endodontics, stainless steel rotary files are used for endodontic root canal treatment. Stainless steel rotary file is not elasticity as Ni – Ti rotary file in curved tooth root canal. However, 20 percent of rotary files is made of stainless steel. Nickel – titanium based alloys are used for endodontic root channel treatment as rotary files. Due to their flexibility, strength and bio-compatibility nickel- titanium based superalloys are widely used for dental canal treatment. Moreover, these alloys are high corrosion resistance materials. and show super elasticity and shape memory behavior.

In a tooth canal treatment, one endodontic Ni – Ti rotary file may be used several times. It is suggested that Ni – Ti rotary files should be used just once by endodontic authorities. Although, after adequate sterilization, Ni – Ti rotary files use several times, abrasion loss of these files obstacle to further use. Nickel – titanium based endodontic rotary files are disposed together with medical wastes. Ni – Ti rotary file disposes are not recovered metallurgically. In Turkey, number of endodontic root canal treatments is done around 2 million per year, among them % 80 used Ni – Ti rotary files.

Elimination of oxides is necessary for titanium melting and elemental accumulation changes nickel –titanium based alloys' properties. Nickel – titanium based alloys are produced with very pure raw materials and also production methods, like Vacuum Arc Remelting (VAR) or Vacuum Induction Melting (VIM) is expensive. Due to their reduced size the volume / surface ratio of Ni – Ti rotary files are suitable for oxidation. The oxide layer, disposed Ni – Ti rotary files melting is result in material losses.

In industry, nickel containing scrap is used as a nickel source in steel production. The use of nickel containing scrap for steel production is 14 % while the use of metallic nickel is 65 %. The majority of the primary nickel output is directed to the production of ferronickel for stainless steel production.

As in the recycling of nickel, mixed titanium alloy scrap types are converted to ferrotitanium for producing titanium alloyed steel as a titanium source. The amount of titanium alloys scrap which converted to ferrotitanium is 50 percent approximately. High quality titanium alloys are used in very small scale and recycling procedure of high quality titanium alloys are also very small scale. Recycled from titanium containing scrap as a very pure oxide can be appropriate for titanium production. Pure titanium oxides (Anatase, Rutil) are used as a pigment or photocatalytic materials that more valuable than ferrotitanium.

In this work, a recycling process is suggested for disposed endodontic Ni – Ti rotary files. Ni – Ti alloy part was separated from holder and rubber. Specified metallurgical recycling process of disposed Ni – Ti rotary files is not known, hydrometallurgical methods are preferred as an effective recycling of Ni – Ti rotary. Due to the high corrosion resistance of nickel – titanium alloys, conventional leaching methods are not effective. Corrosion resistance behavior is caused by compact oxidation layer of nickel – titanium based alloys. Oxidation layer of Ni – Ti rotary files was characterized by SEM – EDX characterization method. Acid baking process and autoclave leaching techniques, that are non – conventional but effective leaching techniques are used for recycling process design. In preliminary studies, sulphuric acid, hydrochloric acid and nitric acid had been tried at different concentration and temperature. Dissolving of Ni – Ti rotary files within sulphuric acid is more effective than the other two acids. High temperature and high sulphuric acid concentration increased the dissolution effect, the highest dissolution rate is observed with 14 % wt hot sulphuric acid solution.

Leaching capabilities of sulphuric acid was enhanced by acid baking process. In this process, Ni – Ti rotary file sample was heated with concentrated sulfuric acid for two hours. After that few water drops added to hot sample – acid mixture. Dissolution of Ni – Ti rotary file became very quickly. Sample / acid weight ratio in acid baking experiments has been selected as 1/3, 1/5, 1/7 and 1/9. Increasing acid the amount is improving the metal dissolution but, the dissolution is not efficient when acid weight ratio is above 7. In addition, high acid ratio inhibited nickel dissolution from Ni – Ti rotary file.

Ni – Ti rotary files totally dissolved under pressure via autoclave leaching process. Autoclave has been manufactured by 316 L type quality stainless steel containing teflon cup which prevents acid attack to stainless steel. The effect of temperature, concentration and leaching time has been evaluated. Autoclave leaching solution was prepared as 2,5 M and 5 M sulphuric acid solution. Dissolving time parameters have determined as 30, 60, 90, 120 minutes. Temperature parameters have also selected as 150, 175, 200, 225, 250 °C degrees. 150 °C, 120 minutes, 1/5 sample / acid ratio parameters and 250 °C, 30 minutes, 1/5 sample / acid ratio parameters are border conditions for 100 % dissolving. Hence, furnace energy consumption during heating has measured with power analyzer. At these temperature parameters, power values are so closed. Heating time is decisive for energy consumption at these conditions that are work for total dissolution.

After leaching parameter optimization, all of Ni – Ti rotary files was dissolved at 250 °C, 30 minutes, 1/5 sample / acid ratio conditions and solution named “black liqueur” containing nickel and titanium ion was obtained. Titanium and nickel ions were precipitated by pH adjustment with NaOH. At pH 1, titanium ions was precipitated as  $Ti(OH)_4$ , while Nickel ions were precipitated at pH 10 as  $Ni(OH)_2$ . In order to prevent the formation of rutile phase, titanium hydroxide was dehydrated at 300 °C. The anatase was characterized with XRD and Raman spectroscopy. Nickel hydroxide was dehydrated at 600 °C to convert as nickel oxide that was characterized with XRD.

Ni – Ti rotary files' holder is gold and nickel coated brass that gold content of holder is 0.6 percent. Gold is biocompatible metal. Nickel coating has been made for inhibition of gold – copper diffusion. The reason of choosing brass for holder manufacturing is high torsion yield. In consequence of containing high valuable metals, holders were recycled. Metal out of gold were dissolved in 63 % hot nitric acid solutions. Dissolving time parameters were selected as 6, 8, 10, 12, 18 hours. The undissolved metal part was characterized with XRF. 12 hour treatment time was optimum enrichment condition for which gold containing of undissolved part is 76 percent.

The solution obtained from holder recycling, contains copper, zinc and nickel ions. These ions were precipitated by pH adjustment with NaOH. Copper ion was precipitated as  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  at pH 8 value and zinc ion was precipitated as  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  at pH 10 value. Zinc was precipitated with together nickel ions at pH 10. Like nickel hydroxide precipitated from “black liqueur”,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  were dehydrated at 600 °C. At the end of the dehydration process, CuO and ZnO were obtained. These oxide was characterized with XRD. NiO peaks have not detected with XRD analysis of dehydrated ZnO particles.

Leaching with acid baking process was not work efficiently. Experimental studies were showed that disposed Ni – Ti rotary files can be recycled by autoclave leaching and pH adjustment with caustic soda and all of the products are considered as a raw material.



## 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Dünyada metallerin geri dönüşümü, büyük bir öneme sahiptir. Bunun nedeni hurda metallerin geri kazanımı ile bir atığın bertaraf edilmesinden de öte metallerin geri kazanımının, birçok metalin birincil kaynaktan üretiminden ekonomik anlamda daha elverişli olmasıdır. Birincil kaynakların zamanla tükendiği göz önüne alındığında, kaynak bakımından fakir ülkelerde metallerin geri kazanımının yüksek getirisi, dikkat edilen bir husustur. Metallerin kullanıldıkları sahalarda mümkün olabildiğince geri kazanımla tekrar servis edilebileceği anlayışı yaygın hale gelmiştir. Günümüzde medikal alanda kullanılan araç ve gereçler de insan ve çevre sağlığını tehdit etmeyecek şekilde geri kazanılabilecek durumdadır.

Medikal alanda cerrahi müdahalelerde kullanılan metalden yapılan aletler, paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Ancak paslanmaz çelik alaşımları yanında yakın dönemde titanyum ve alaşımlarının özellikle daha çok biyo uyumluluk göstermelerinden ötürü kullanılmaya başlanmıştır. Diş hekimlerinin kanal tedavisinde kullandığı döner diş eğeleri, paslanmaz çelik ile birlikte nikel – titanyum esaslı alaşımlardan da imal edilmektedir. Ni – Ti esaslı alaşımlar, canlı doku ile mükemmel uyumluluk, süper elastiklik ve şekil hafızalı olma özelliklerinden ötürü kanal tedavisinde tercih edilmektedir. Paslanmaz çelik ve Ni – Ti alaşımları kanal etrafındaki dentinin sertliğinden kat kat fazla olduğundan aşındırma yapabilecek özelliktedir. Bununla birlikte paslanmaz çelik eğeler elle kullanılırken, Ni – Ti alaşımlar elektrikle tahrik edilen döner aparata takılarak kullanılmaktadır [1].

Dişin kanal kıvrımında dönerek yeterli aşındırmayı yapabilmesi, Ni – Ti esaslı alaşımların süper elastiklik özelliği sayesinde mümkün olabilmektedir. Ancak Ni – Ti esaslı alaşımların belli bir kullanım ömrü olmaktadır. Dişçilikte kullanılan Ni – Ti esaslı alaşımların kullanım ömrü sonrası metalurjik anlamda geri kazanımı için yapılan çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Nikel – titanyum oranı % 95 olan Ni – Ti esaslı eğeler, yüksek yüzey / hacim oranından dolayı oksit tabakası ile çevrilidir. Bundan dolayı tekrar ergitilip yeniden şekillendirilmesi maliyetli ve düşük verimlidir.

Ancak geri kazanımı yapılacak Ni – Ti esaslı döner eğerlerde bulunan titanyumun oksijene yüksek ilgisinden dolayı vakum altında ergitme ile yapılma zorunluluğu vardır. Vakum altında yapılacak ergitme işleminde, maliyet açısından bakıldığında geri kazanımı yapılan alaşım girdisinin çok fazla miktarda olmasını gerektirmektedir. Bunun nedeni olarak Ni – Ti alaşımı eğerlerin doğrudan ergitilmesi ile oksit halde bulunan titanyum, metal bünyesinden ayrılarak cürufa geçebilecek olması gösterilebilir. İleri teknolojik yöntemlerle üretilen Ni – Ti alaşımları için yüksek safiyetli ham madde girdisi, üretim süreçlerinin her zaman daha kontrol edilebilir olmasını sağlamaktadır. [2].

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, ileri teknoloji ürünü Ni – Ti alaşımı eğerlerin hidrometalurjik yöntemle kazanımın daha pratik olduğu sonucuna varılmış, Ni – Ti esaslı alaşımlardan, nikel oksit ve anatas fazından ticari katma değeri olan ürünler elde edilmiştir. Nikel oksit, asitte çözülerek kaplama maddesi olarak ya da metalik nikel eldesinde kullanılabilir, anatas fazındaki  $TiO_2$  ise fotokatalitik özelliğinden ötürü güneş hücrelerinde kullanılabilir ve bununla birlikte beyaz rengi veren boyar madde olarak değerlendirilebilir.

Tezde yapılan çalışmaların yan ürünü olarak altın ve nikel ile kaplanmış Cu – Zn alaşımı tutucu kısımlardan da metalik değerler geri kazanılarak prosese girdi oluşturulmuştur. Temelde bu alaşımın üzerine kaplanan altın metalik olarak kazanılmıştır. Tutucu kısmın ihtiva ettiği diğer metaller, oksit yapısında kazanılmıştır.

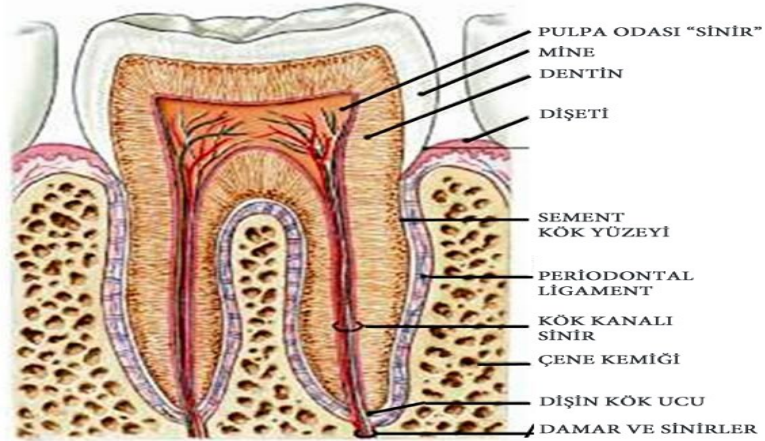
## 2. TEORİK İNCELEME

Teorik inceleme başlığı altında, endodontide kullanılan ve geri kazanımı yapılan Ni – Ti esaslı alaşımlar hakkında üretiminden kullanımına kadar detaylı bilgilere yer verilmektedir. Geri kazanımın boyutunu ve önemini gösterebilmek adına yaygın olarak geri kazanılan metallerin örnekleri verilmiştir.

### 2.1. Endodonti ve Nikel – Titanyum Alaşımların Endodontide Kullanımı

#### 2.1.1. Endodonti nedir?

Endodonti, diş pulpasına kadar ilerleyen problemleri inceleyen ve bu problemlerin tedavisini yapan diş hekimliği dalıdır. Şekil 2.1 de görüldüğü üzere insan dişi, en dış kısımda mine tabakasından başlayarak sırası ile dentin, pulpa “sinir” odası ve damar ile sinirlerden oluşmaktadır. Tam anlamı ile gelişmiş bir dişin zarar görmesi ya da iltihaplanması durumunda bu dişin sinirlerini taşıyan pulpa dokusu, ağrıyı sinirler vasıtası ile iletebilecek duruma gelmiştir. Endodonti açısından yapılacak müdahaleler, ağrı diş pulpasına ulaştığında gerekli olmaktadır. Bu ağrılar ise tedavi edilmemiş diş çürüğü, travmatik yaralanmalar ya da diş eti ve çevresi rahatsızlıkları sonucu oluşur. Eğer diş çürüğü, damar ve sinir bölgesine kadar ulaşmış hatta sinirleri bile etkilemişse tüm bölgenin temizlendikten sonra enfeksiyon önlenerek doldurulması gerekmektedir [3, 4, 5].



Şekil 2.1: İnsan dişinin anatomik yapısı [5].

Halk arasında endodontik diş tedavileri, kök-kanal tedavisi olarak bilinmekte ise de bu endodontide tedavinin sadece bir bölümünü oluşturmaktadır. Endodontik tedavi kapsamında, hasar görmüş veya hastalıklı pulpanın tedavisi, başarısız kök kanal tedavilerinin yenilenmesi ve kanal tedavisi sonrası rengi koyulaşmış dişlerin ağartılması gibi birçok aşamalar mevcuttur [6].

Endodontide yapılan başarılı tedavilerin sonucu olarak, ileri boyutta hasar görmüş bile olsa diş, yerine ikame edilecek protezden ya da köprüden daha etkin hale getirilebilmektedir. Diş kaybının önlenmesi ile protez ve diğer implant kullanımının olabildiğince önüne geçilebilmektedir. Kanal tedavisi diş çekiminden önceki son aşamadır. Uzman kontrolünde kanal tedavisinin başarı oranının % 90'ın üzerinde olduğu göz önüne alındığında ne derece etkin ve gerekli olduğu anlaşılmaktadır [6].

### **2.1.2. Endodonti tarihinde diş eğesi olarak kullanılan malzemeler**

Endodontik tedavi antik çağ dönemine kadar dayanır. Ancak 19. y.y.'a kadar olan tedavi metotları ağrıyı dindirmekten öteye geçememiştir. Dişin çürüyen kısmının delinerek çıkarılması endodontik tedavinin başlangıcı olarak kabul edilebilir. Modern tedavi yöntemlerinin geliştirilmesine kadar, diş minesini delip hasarlı kısmı çıkarma, dağlama (koterizasyon) ve hasta dişin damar-sinir bağlantısını koparma (lükasyon) şeklindeki tedavi yöntemleri uygulanmıştır. Günümüzde yapılan modern endodonti cerrahisinde kullanılan trinerf (el eğesi) benzeri bir aparatı ise, J.C.F. Mavry (1786-1840), telcikleri lehimleyerek yapmıştır. Marvy, bununla pulpa materyalini, aparatı döndürerek çıkarmayı başarmıştır [7,8].

1885'te Gates-Glidden firması çeşitli boşluk hazırlama burguları üretmiş, 1899'da ise Rollins firması tam daire rotasyonlu eğeleri piyasaya sürmüştür. Modern enstrümanlar, 1930'larda günümüzdekine benzer bir hal almıştır. 1960'larda elektrikle dönme yönü ve hızı kontrol edilen Şekil 2.2'de bir örneği verilen cihazlar (Giromatic) kullanılmaya başlanmıştır [9].

Nikel – Titanyum alaşımlarının kullanımına kadar eğeler, paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Ancak paslanmaz çeliklerin kırılğan yapıda olması ve yeterli esnekliği göstermemesi Ni – Ti alaşımı gibi yeni materyalden elde edilen eğelerin geliştirilmesine sebebiyet vermiştir [2].

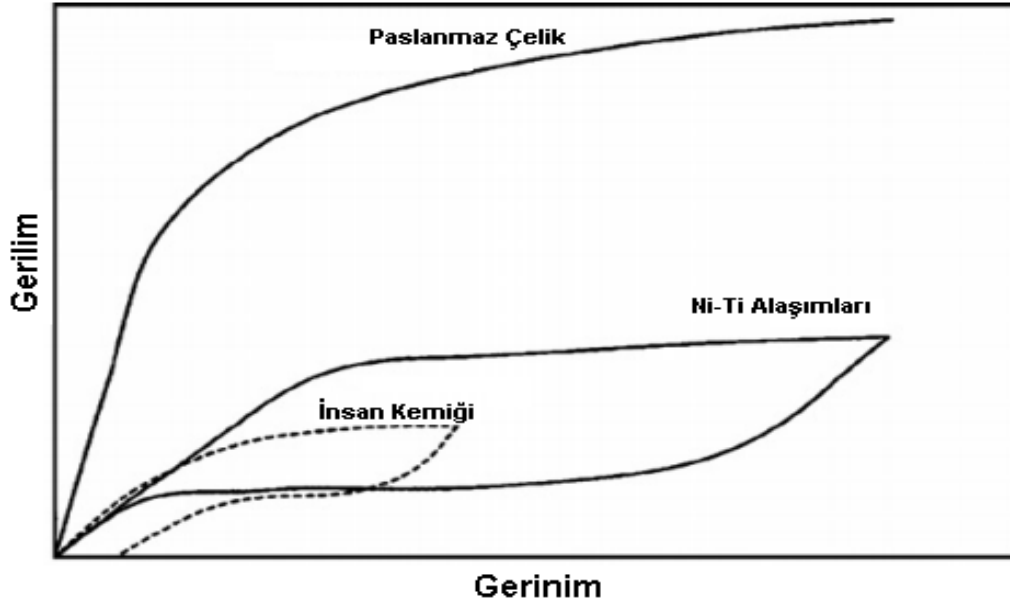




**Şekil 2.2:** Ni – Ti alaşımların kullanıldığı tork kontrollü döner sistem örneği (Giromatic) [9].

Endodontide kanal tedavisinde kullanılan aletler; el ile döndürülen aletler, makine ile döndürülen aletler, endodontik sivri uçlar şeklinde gruplanabilir. Endodontik sivri uçlar ise sivri uçlu kağıtlar ve kanal dolgusu sert malzemelerinden oluşmaktadır. El ile döndürülen aletler paslanmaz çelik malzemedir, elektrikli cihaz ile kontrol edilen eğe ve burgular ise daha çok Ni – Ti alaşımlardan imal edilmektedir [8].

Nikel – Titanyum alaşımları 1960 ‘da Amerika Deniz Mühimmatı Laboratuvarı’nda (Naval Ordnance Laboratory) üretilmiş ve şekil hafızalı özelliği gözlemlenmiştir. Bu alaşımlar, üretiminden bu yana şekil hafızalı özellik kazandırılarak ya da şekil hafızalı hale getirilmeden tıp ve mühendislikte uygulama alanı bulmuştur. Şekil hafızalı alaşımlar, bina yangın alarmı gibi fazla karmaşık olmayan bir sistemde kullanılmakta iken günümüzde daha karmaşık olan mikroeletromekanik sistemlerde kullanılmaya başlanmıştır. Tıpta kullanımı, biyo uyumlu bir malzeme olduğundan oldukça geniş yer bulmuştur. Şekil hafızalı ya da biyoyum etkisi gözetilerek dental uygulamalarda, kafatasındaki damar bağlantılarında, yapay kalplerdeki kas hareketini sağlayan bağlantılarda ve ortopedik uygulamalarda kullanılmaktadır. Şekil 2.3’de görüldüğü üzere Ni – Ti alaşımları, insan kemiği için de biyomimetik özellik taşımaktadır [2, 10, 11, 12].



**Şekil 2.3:** Paslanmaz çelik, Ni – Ti alaşımları ve insan kemiğinin şematik gerilim-gerinim eğrisi [12].

Nikel – Titanyum alaşımlarının dişçilikte kullanımı ortodontik diş teli olarak başlamıştır. Endodontide kullanımı 1988’de Walia ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar sonucunda kanal tedavisi için uygun olduğunu raporlamasından sonra gerçekleşmiştir. Bu tarihten sonra Ni – Ti esaslı alaşımlar, ticari üretiminin başlaması ile yaygın kullanım olanağı bulmuştur [13].

### 2.1.3. Ni – Ti alaşımların endodontide tercih edilme sebepleri

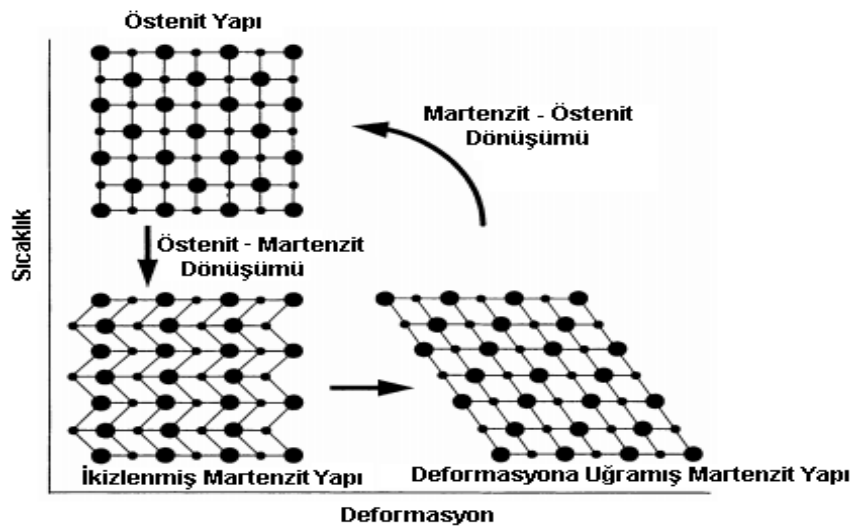
Ni – Ti esaslı alaşımlar, düşük elastisite modülü, süper elastiklik, biyo uyumluluk gösterebilmesi ve şekil hafızalı olabilmesi özelliklerinden dolayı endodontide kanal tedavisinde kullanılmaktadır. Bu alaşımlar, elektrikle kontrol edilen döner aletlerde paslanmaz çelik eğe yerine kısa bir sürede ikame edilmiştir. Hızlı değişimin nedeni, paslanmaz çelikten imal edilen eğe ve burguların yeterli esneklik gösteremezken Ni – Ti alaşımların elastisite modülünün düşük olması ve biyo uyumlu olmasıdır. Şekil 2.4’de görüldüğü üzere kanal şekline uygun eğilebilmekte ve tekrar eski şeklini alacak kadar süper elastiklik gösterebilmektedir. Ni – Ti esaslı alaşımlar, düşük elastik modüle sahip olmasına karşın dişin kanal kıvrımlarında aşındırma yapabilecek 300 – 350 HV aralığında bir sertliğe sahiptir. Diş dentinin sertliği 70 HV olup, diş kanalı civarında bu değer, 30-35 HV aralığına kadar düşmektedir [2, 10, 14].

Ni – Ti alaşımlarının toksik ya da karsinojenik etkisinin gözlenmediği bildirilmiştir. Ni – Ti alaşımları, yapıda bulunan Ni metalinin aksine biyotolore ya da biyoinert malzeme olarak kabul edilmektedir. Biyotolore malzemelerde esas doku ile implant arasında sınırlı bir fibröz yapı oluşurken biyoinert malzemelerde esas doku ile implant malzemesi, doğrudan etkileşim halindedir. Ni – Ti alaşımlarda biyoinert ya da biyotolore etkiyi gösteren yüzeydeki  $TiO_2$  tabakası olup bu tabaka, aşınmaya dirençli ve vücut sıvıları ile cerrahi müdahalelerde kullanılan korozif solüsyonlara dayanıklıdır [10, 15].



Şekil 2.4: Ni – Ti alaşımı kanal eğelerinin kullanım şekli [16].

Ni – Ti alaşımı endodontik eğeler, şekil hafızalı özellik kazandırılarak da kullanılabilir. Şekil hafızalı özellik sayesinde kanal ile ilgili deformasyon martenzit fazında daha kolay bir şekilde gerçekleşerek Ni – Ti alaşımı eğe, kanal formuna uyum sağlayabilmektedir. Bu eğelerin tekrar kullanılması durumunda sterilizasyon için ısıtıldığında deformasyonlar giderilmektedir. Bu dönüşümler şematik olarak Şekil 2.5 'te gösterilmiştir [17, 18].



Şekil 2.5: Şekil hafızalı Ni – Ti alaşımı östenit-martenzit dönüşüm diyagramı [17].

#### **2.1.4. Ni – Ti alaşımların kullanım 3mrü ve 3lkemizde kullanımı**

Ni - Ti alaşımı eğeler, dentin kısmına nazaran 5 katı sertliğe sahip olsalar da eğelerin keskin kenarları zamanla aşınmaktadır .Aşınma miktarı bakımından kıyaslandığında Ni – Ti alaşım eğeler, paslanmaz elik eğelere g3re daha fazla aşınmaktadır. Endodontik tedavide Ni – Ti alaşımı eğelerin tek kullanımlık ve steril edilebilen çok kullanımlık ticari formları mevcut olmakla birlikte tekrarlayan kullanımlarda ve sterilizasyon aşamalarında metal yorgunluğuna bağlı olarak kırılma riski artmaktadır. Bununla birlikte çok fazla aşınmasalar bile tekrarlı kullanımda 3n belirti vermeden kırılabildiğinden eğelerin tek kullanımlık olması 3nerilir [2, 17].

Endodontik tedavi uygulayan klinik ve merkezler, aylık birkaç kiloya kadar atık 3retebilmektedir. Kullanılmış Ni – Ti eğelerin temin edildiği Necmettin Erbakan 3niversitesi Diş Hekimliği Fak3ltesi kliniklerinden aylık ortalama 500 gram Ni - Ti atık eğe çıkmaktadır. Sağlık Bakanlığı'nın istatistiklerine g3re 2015 yılında yaklaşık 2 milyon endodontik kanal tedavisi yapılmıştır. Kanal tedavilerinin % 80'inde Ni - Ti alaşımı eğeler tercih edilmiştir [18].

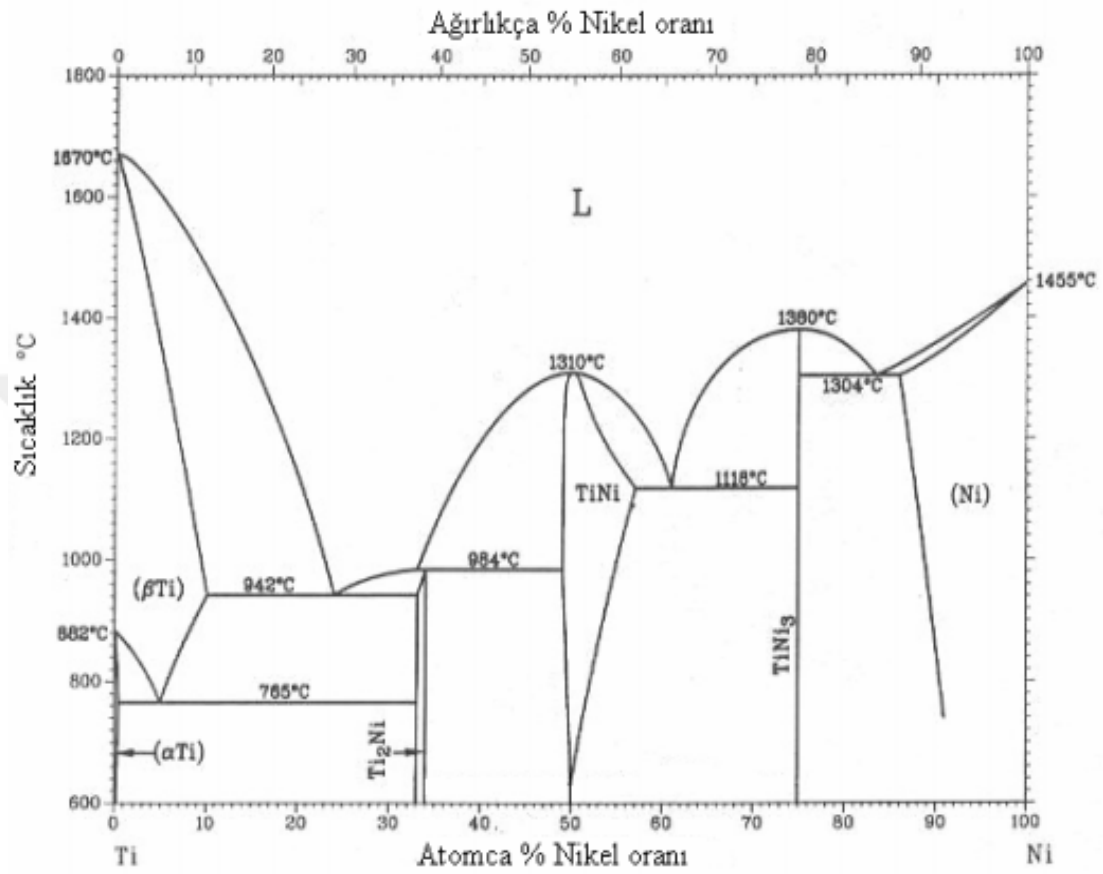
#### **2.1.5. Ni – Ti alaşımları ve 3retimi**

Ni – Ti alaşımların 3retimi, safiyeti % 99,5 3zerinde olan nikel ve titanyum metalleri 3zerinden gerçekleştirilmektedir. Nikel ve titanyum atomik olarak eş miktarda katıldığında denge diyagramında g3r3len NiTi fazı oluşmaktadır. Alaşım olarak değerlendirilmesinin sebebi şekil 2.6'te g3r3ld3ę3 3zere b3nyesinde nikel 3zebilmesidir [20].

Titanyum, oksijene afinitesi y3ksek bir metaldir. Metalik olarak kullanılabilmesini m3mk3n kılan durum, y3zeyinde sıkı bir oksit tabakasının olmasıdır. Titanyum 900 3C sıcaklığın 3zerine çıkıldığında havanın oksijeni ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek patlamaktadır. Literat3rde bilinen Ni – Ti 3retim y3ntemleri kontroll3 ve inert atmosfer altında yapılmaktadır. Bu 3retim y3ntemleri d3k3m ile 3retim ve toz metalurjisi ile 3retim altında iki başlıkta toplanmış olup şekil 2.7'de şematize edilmiş ve izelge 2.1'de y3ntemlerin açıklaması verilmiştir [10].

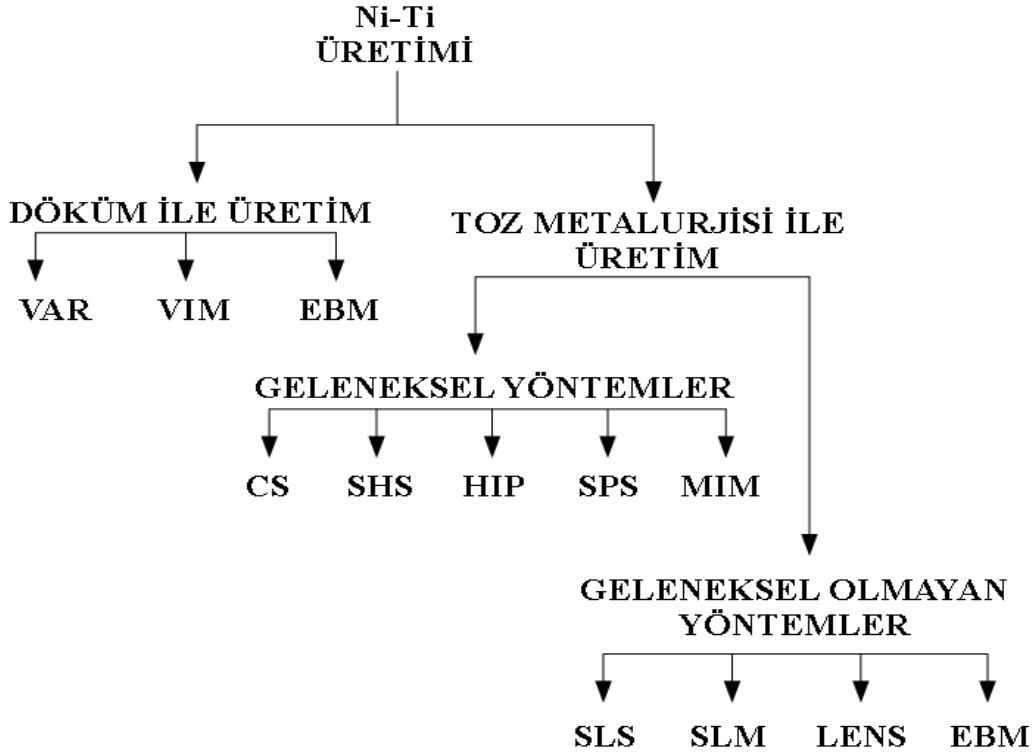
D3k3m aşamasında oksitlenmeyi 3nlemek için, t3m Ni – Ti alaşımı 3retiminde olduğu gibi vakum altında veya inert gaz ortamında işlem gerçekleştirilir. Vakum altında indiks3yonla ergitme (VIM), vakum altında ark ile tekrarlı ergitme (VAR),

elektron ışın demeti ile ergitme (EBM), dökümle üretim prosesleridir. Döküm ile Ni – Ti alaşımı üretiminde bu yöntemler tek başına veya birbiri ardınca kullanılabilir. Kullanılan ham maddeler yüksek safiyette ingot ya da pelet halinde sisteme girilerek ergitilir [14].



**Şekil 2.6:** Nikel – Titanyum faz denge diyagramı [20].

Toz metalurjisi ile Ni – Ti alaşımı üretimi, saf metal tozlarının belirlenen oranda karıştırılarak doğrudan preslenip sinterlenerek yapılabildiği gibi saf metallere elde edilen alaşım tozundan sinterlenerek de yapılabilmektedir. Saf metal tozu karışımının doğrudan preslenip sinterlenmesi ile elde edilen üründe homojenlik, alaşım tozundan elde edilene göre daha düşüktür. Porozite miktarı, dökümle üretimde proses parametrelerine bağlı olmakla birlikte daha azdır. Ürün kalitesini belirleyen diğer etken ise metal tozlarının ortamdaki az miktarda oksijenle bile  $Ti_4Ni_2O_x$  ( $0 < x \leq 1$ ) tarzı kırılğan oksit vermesidir. Toz metalurjisinde üretilen parçalar, dökümle üretime göre kırılğandır. Bununla birlikte üretimde oksit oluşumu önlenirse toz metalurjisinden çıkan parça, plastik şekillendirme yapılabilecek kadar sünektir [14].



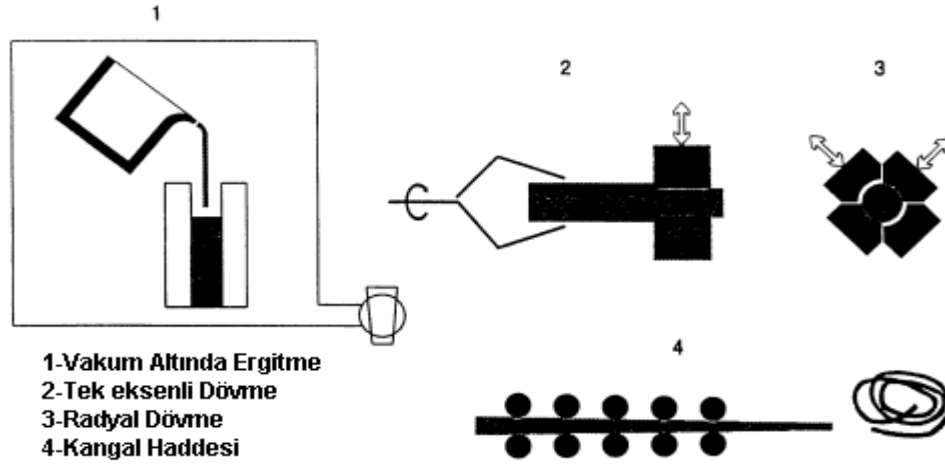
**Şekil 2.7:** Ni – Ti alaşımı üretim prosesleri [13].

Ni – Ti alaşımların hem döküm ile hem de toz metalurjisi ile üretimi, yüksek maliyet gerektirmektedir. Ürün ve maliyet açısından değerlendirildiğinde ham madde ve proses parametrelerinin çok hassas bir şekilde kontrol altında tutulması gerekmektedir [13].

**Çizelge 2.1:** Ni – Ti üretim metodlarının açıklaması [13].

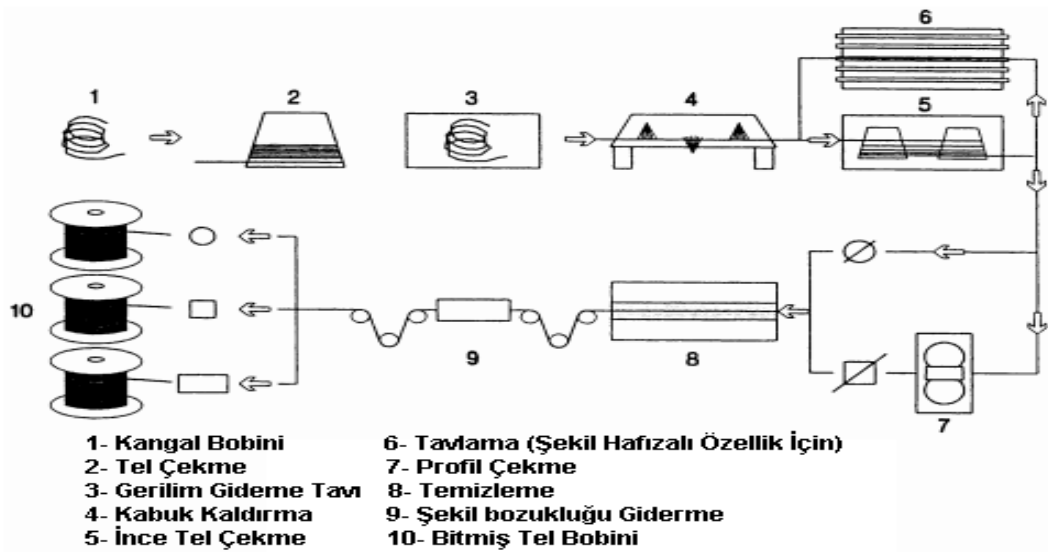
<b>Metot</b>	<b>Metodun Açıklaması</b>
VAR	Vakum Altında Tekrarlı Ergitme
VIM	Vakum Altında İndüksiyonla Ergitme
EBM	Elektron Işın Demeti ile Ergitme
CS	Konvansiyonel Sinterleme
SLS	Lazerle Seçici Sinterleme
SHS	Kendiliğinden İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi
SLM	Lazerle Seçici Ergime
HIP	Sıcak İzostatik Presleme
SPS	Spark Plazma Sinterleme
MIM	Metal Enjeksiyon Kalıplama
LENS	Lazer Taslak Şekillendirme

Döküm ya da toz metalurjisi ile üretilmiş Ni – Ti alaşımları amaca uygun olarak şekillendirilir. Ni – Ti endodontik diş eğelerinin üretiminde ara ürün çubuk veya kangal şekli olup, Şekil 2.8’de verilmiştir. Kangal veya çubuk şeklindeki ara ürün, tel halinde çekilir. Şekil hafızalı özellik, ısıl işlem vasıtası ile kazandırılır.



Şekil 2.8: Ni – Ti alaşımın şekillendirilmesi [13].

Temizleme sonrası kangal, bobin halinde sarılır. Endodontik eğelerin keskin kenarları silisyum karbür kesici takım vasıtası ile hazırlanır. Bu işlem aşamaları Şekil 2.9’da şematize halde verilmiştir. Ni – Ti alaşımı kompozisyonu ağırlıkça % 55 – 60 Ni ve % 40 – 45 Ti şeklinde üretilmekle beraber amacına göre değişebilir. Artan nikel miktarı, östenit – martenzit sıcaklığını düşürmektedir. Eklenen katkı elementlerine ya da şekil hafızalı özellik kazandırmak için yapılan tavlama sıcaklığına göre bu geçiş sıcaklığı değişebilmektedir.



Şekil 2.9: Ni – Ti tel üretimi ve şekil hafızalı özellik kazandırma süreç akışı [13].

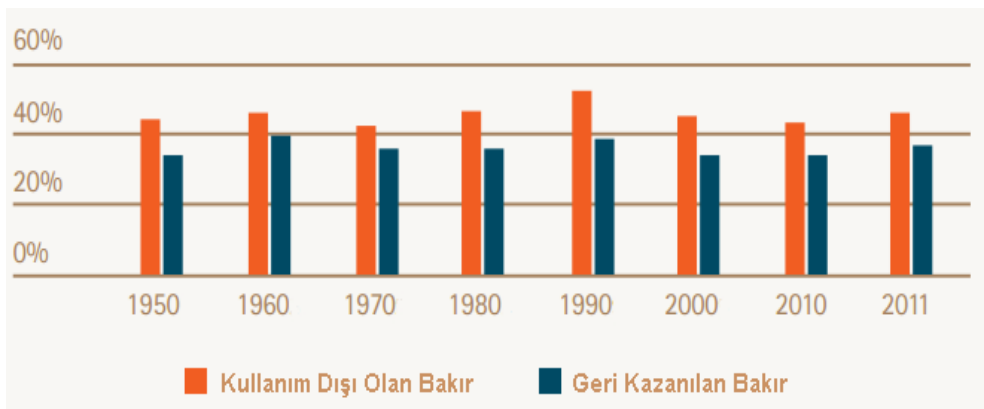
## 2.2. Geri Kazanımı Yapılan Bazı Metaller ile Nikel ve Titanyum Kazanımı

Metal üretimi zorlu bir süreçtir. Bir metal cevherden metalik formuna ulaşana kadar çeşitli zenginleştirme, ergitme ve şekillendirme olarak özetlenebilecek aşamalardan geçer. Geri kazanımı yapılacak metal açısından düşünüldüğünde, hurda niteliğindeki metaller, birincil üretimlerinden daha az işleme kullanıma yönelik ham madde haline getirilir. Metallerin geri kazanımında, metalin arz edilmesi için gerekli maliyet, cevherden başlayan üretimdeki çevresel problemler, arz edilme sürecinin hızlanması, itici güçtür. Geri kazanımı en çok yapılan bazı metaller, bu başlık altında belirtilmiştir.

### 2.2.1. Bakır

Bakır, geri kazanımı yapılan en eski metallerden biridir. Eski çağlarda bakırdan yapılmış heykel, süs eşyası ve el aletleri savaş zamanı birer silaha dönüştürülmek üzere ergitilip tekrar kullanılmıştır. Bakır metali, günümüzde ise en çok elektroteknikle alakalı ekipmanların bünyesinde ve ısı değişim sistemlerinde kullanıldığından buralardan gelen hurdalar ergitilerek geri kazanılmaktadır [21, 22].

Bakır ve alaşımları özgül ağırlığı yüksek demir dışı alaşımlar sınıfına girer. Geri kazanımı yapılan bakır, saf bakır, bakır alaşımları, bakır drosları şeklinde ayrılabilir. Bakır ve alaşımlarının geri kazanımında ergitme sırasında bakırın ısı iletkenliği yüksek olduğundan ergitme için harcanan enerji miktarı artar. Şekil 2.10'da yıllara göre hurda olarak çıkan bakırın kullanılan bakıra oranı ve geri kazanılan bakırın kullanılan bakır miktarına oranı verilmiştir. 2011 yılı verilerine göre dünyada bakır kullanım miktarı 360 milyon ton şeklindedir. Bu miktarın % 35'i geri kazanılabilmektedir [23, 24].



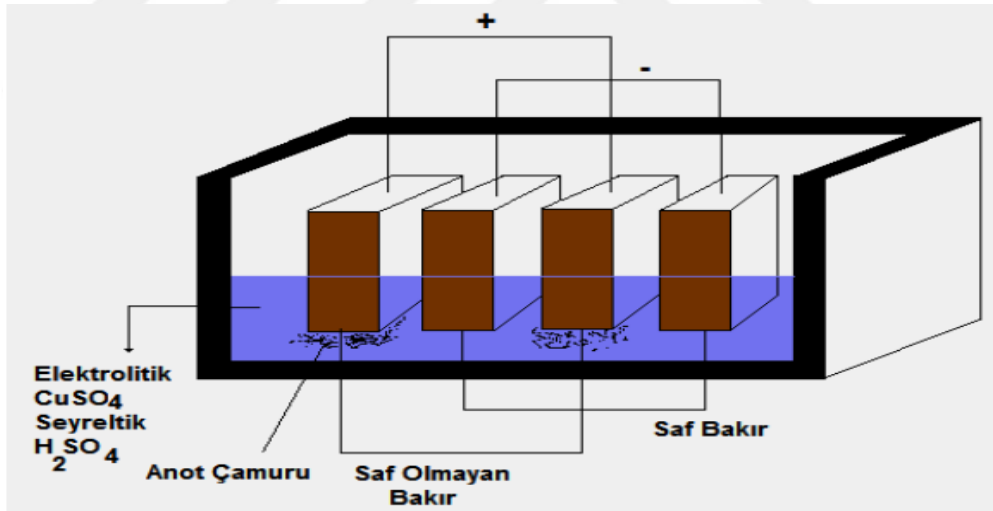
Şekil 2.10: Son 60 yılda hurda bakır miktarına göre geri kazanım [24].



Bakır hurdaları, hurdanın içeriğine göre değerlendirilmek amacı ile sınıflandırılır. Bakır ve alaşımlarının dönüşümü daha çok pirinç olarak değerlendirilir. Çünkü bakır ve alaşımları içerisinde pirince olan talep fazladır. İkincil olarak da bakırın geri kazanımında doğrudan ergitilip çubuk, slab veya blum olarak yarı ürün şeklinde değerlendirilmesi yoluna gidilir. Hurda bakır, ergitilip ateşte rafinasyona tabi tutulduktan sonra Şekil 2.11'deki gibi anot şeklinde dökülerek elektrometalurjik yolla rafine edilerek elektrik iletimi gibi çok saf bakırın kullanıldığı sektörlerde değerlendirilir. Elektrometalurjik rafinasyon hücresi Şekil 2.12'de gösterilmiştir [22].



Şekil 2.11: Bakır anot döküm makinesi [23].



Şekil 2.12: Bakırın elektroliz ile saflaştırılması [25].

### 2.2.2. Çelik ve dökme demir

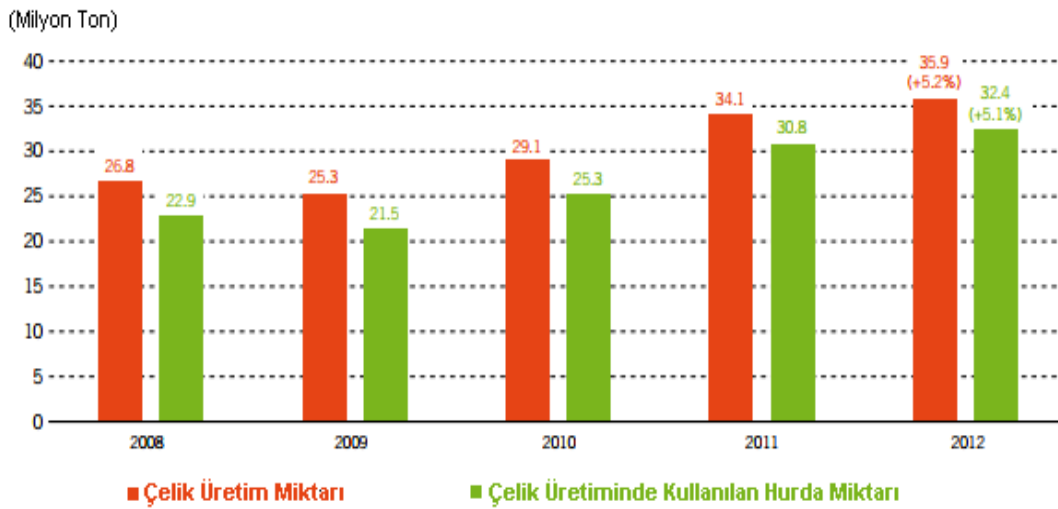
Dünyada en çok üretilen metal olmasından dolayı geri kazanım miktarı diğer metallere göre daha fazladır. 2012 yılı verilerine göre kullanım ömrünü tamamlayan çelik ve demir esaslı malzemelerin % 88'i geri kazanılmış olup. Çizelge 2.2'de de geri kazanılan çeliğin sektörlere göre dağılımı verilmiştir. Dökme demir ve çelik hurdası temiz ve kolay bir şekilde kullanıma kazandırılabilir. Çeliğin birincil

üretiminde bile hurda kullanımı ile sıvı ham demirin bazik oksijen konverterinde çeliğe dönüştürülmesi esnasında ortaya çıkan aşırı ısı düşürülmektedir. Bu işlem, sıvı ham demir üretiminde temel prosedür haline gelmiştir. Bununla birlikte, demir – çelik üretiminde, kullanılan 1 ton demir – çelik hurdası ile, 1200 kg demir cevheri, 7 kg kok, 51 kg kireç taşı kazanılmış olmaktadır [26].

**Çizelge 2.2:** Çeliğin sektörlere göre geri kazanımı [26].

Kullanım Alanı	Geri Kazanım (%)
Yapı Endüstrisi	85
Otomotiv Endüstrisi	85
Makine Üretimi	90
Çelik Esaslı Mamül İmalatı	90
Taşımacılık	69

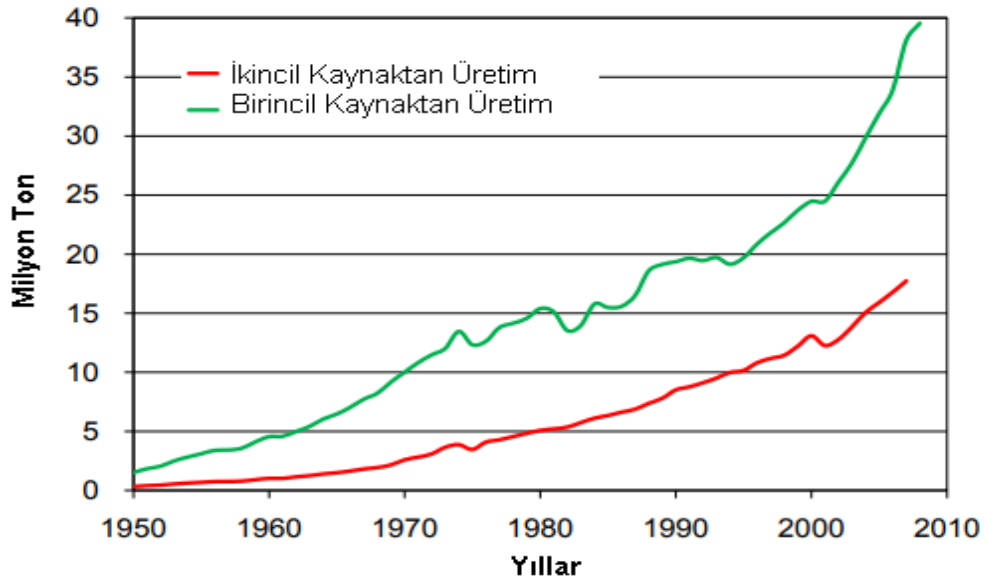
Elektrik ark ocağı ya da indüksiyon ocağı ile çelik ergiten dökümhanelerin temel girdisi hurda demirdir. Benzer şekilde dökme demir üretiminde de pik demir ile birlikte hurda demir ve çelik kullanılır. Pik demirin karbon miktarı düşük karbonlu hurda ile azaltılır. 2008-2012 yılları arasında dünyada çelik üretiminde hurda kullanımı % 40 civarındadır. Türkiye’de ise 2008-2012 yılları arası çelik üretimi ve çelik üretiminde kullanılan hurda miktarı Şekil 2.13’de gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü üzere üretim miktarı hurda kullanımı ile paralellik göstermektedir. Ülkemiz dökme demir ve çelik üretiminde hurda, ihraç edilmektedir [26].



**Şekil 2.13:** Türkiye’de çelik üretimi ve üretimde kullanılan hurda miktarı [26].

### 2.2.3. Alüminyum

Alüminyum, günümüzde çok farklı sektörlerde yaygın kullanım alışkanlığı olan bir metal haline gelmiştir. Gıda ve içecek sektöründen havacılık gibi stratejik önemi olan sektöre kadar alüminyum kullanımını ikame edecek bir metal mevcut değildir. Belirli bir kullanım ömrüne sahip bu metalin hurda miktarı da çok fazladır. Yer kabuğunun % 8'ini oluşturduğu halde alüminyum üretimde kullanılan boksitte en az % 30 oranında alümina ( $Al_2O_3$ ) bulunması gerekir. Boksitten metalik alüminyum elde etme oranı % 25'tir. Demirden sonra en çok kullanılan ikinci metal olup alüminyumun geri kazanım zorunluluğu enerji sarfiyatıyla doğrudan ilişkilidir. Alüminyum, günümüzde yaygın olarak Bayer Prosesi ile üretilir. Bu proseste, ergimiş tuz elektrolizi aşamasında kilogram başına üretimde kullanılan sisteme göre 12,5 ila 16,5 kW\*saat arası bir enerji sarfiyatı olmaktadır. Alüminyumun cevherden üretilmesindeki zorluklar ve yaygın kullanımı birçok metalin aksine üretiminde fazla miktarda enerji tüketimi, alüminyumun ikincil kaynaklardan tekrar kazanılmasına itmiştir. İkincil kaynaklardan alüminyum ergitilerek tekrar şekillendirilmesinde harcanan enerji, birincil kaynaklardan olan üretimin % 5'i kadardır. Alüminyum üretiminde talep üretime nazaran fazla olduğundan ergitmede ortaya çıkan ve metalik alüminyum içeren cüruf bile değerlendirilir. Şekil 2.14'da artan alüminyum üretimine karşılık geri kazanılan miktardaki artış, birincil kaynak üretimi kadar hızlı olmamıştır [27].



Şekil 2.14: 1950 ila 2010 yılları arası birincil kaynaktan ve hurdadan alüminyum üretim miktarı [28].

#### 2.2.4. Nikel

Nikel, metalik olarak 1751’de keşfedilmesine rağmen eski çağlarda metalik alaşımlar içinde kullanılmakta idi. Nikel ferromanyetik özellikte olup, periyodik tablodaki komşu elementler olan demir ve kobalt ile fiziksel ve kimyasal anlamda çok benzeşmektedir. Çizelge 2.3’te bazı özellikleri tablo halinde verilmiştir. Nikel günümüzde de çoğunlukla alaşım elementi olarak kullanılmaktadır. Alaşım elementi olarak da paslanmaz çelik, en büyük payı almaktadır. Serbest halde metalik olarak kullanımı ise kaplama metali şeklindedir. Nikelin kaplamacılıkta kullanımı hem korozyon dayanımı hem de dekoratif amaçlıdır. Nikel kaplama yapılmış mamüllere, evlerde çokça kullanılan Şekil 2.15’teki gibi musluk ve su armatürleri örnek verilebilir [29].

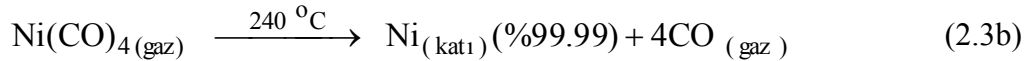
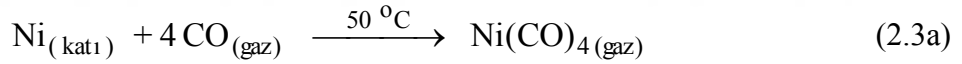
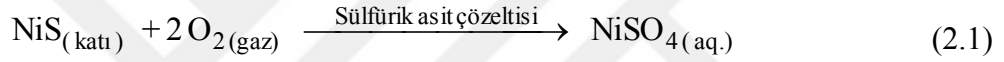


Şekil 2.15: Nikel kaplama yapılmış musluk ve su armatürleri [30].

Çizelge 2.3: Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri [31].

Simgesi	Ni
Maddenin Hali (25 °C)	Katı
Yoğunluk	8,9 g / cm <sup>3</sup>
Ergime Sıcaklığı	1453 °C
Kaynama Sıcaklığı	2732 °C
Isı Kapasitesi	26,07 J/(mol·K)
Kristal Şekli	Yüzey Merkezli Kübik
Spesifik Direnci	72 ×10 <sup>-8</sup> Ωm
Isıl İletkenliği	91 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Sertlik (HB)	700 MN m <sup>-2</sup>
Atom Numarası	28
Atom Ağırlığı	58,7 akb
Değerliği	+2,+3

Nikel, doğada sülfürlü ve silikatlı cevherler halinde teşekkül etmiştir. Başlıca bilinen mineralleri limonit (Fe,Ni)O(OH), garnierit (Ni,Mg)<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>(OH), pentlandit (Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, millerit NiS şeklinde sıralanabilir. Nikel metalik halde, sülfürlü cevherler üzerinden pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler üzerinden üretilmektedir. Hidrometalurjik olarak sülfürlü cevherler, denklem 2.1'deki gibi bir elektrolit yardımı ile çözeltiye alınıp, elektrokazanım ile metalik olarak toplanır. Her iki yöntemin kullanılması ise sülfürlü cevherler üzerinden Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> matının anot olarak dökülerek elektrokazanımı yapılabildiği gibi sülfürlü nikel cevherleri kavrulup, kavurma ürünü olan NiO elektrolit yardımı ile denklem 2.2'de verildiği gibi çözeltiye alınıp elektrometalurjik kazanımı yapılmaktadır. Bununla birlikte metalik nikel, Mond Prosesi olarak adlandırılan yöntemle nikel karbonil üzerinden çok saf nikel tozu üretimi yapılabilir. Mond Prosesi ile ilgili denklemler denklem 2.3a ve denklem 2.3b'de verilmiştir [32].



Nikelin kullanım yoğunluğu paslanmaz çelik üretimindedir. Bundan dolayı, demir içerikli nikel cevherlerinden ferronikel üretimi yapılmaktadır. Üretilen ferronikel ise doğrudan paslanmaz çelik üretiminde kullanılır. Paslanmaz çelik türlerinde, korozyon dayanımının artırılması ve süneklik kazandırılması gibi amaçlar için farklı oranlarda nikel bulunması istenir. Örnek vermek gerekirse, östenitik paslanmaz çeliklerde sünek olan östenit fazını, oda sıcaklığında kararlı hale getirmek için kullanılan nikel miktarı, ağırlıkça % 8 – 10 civarında tutulur. Paslanmaz çelik alaşımların hurdası, sınıflandırılarak aynı alaşımı üretmek amacıyla değerlendirilebilmektedir. Nikel içerikli karışık hurda, çelik üretiminde nikel kaynağı olarak kullanılmaktadır. Paslanmaz çelik üretiminde, nikel içerikli paslanmaz çelik hurda kullanımını % 14 iken metalik nikel kullanımını % 65'tir. Metalik nikel üretiminde

geri kazanılmış nikel kullanım oranı sadece % 2'dir. Çizelge 2.4'te nikelin 2009 yılına ait tüketimi gösterilmiştir [33, 34]

**Çizelge 2.4:** Nikelin kullanım alanlarına göre dağılımı [32].

<b>Kullanım Alanı</b>	<b>Tüketim (%)</b>
Paslanmaz Çelik	60
Nikel Esaslı Alaşımlar (ör. Süper alaşım)	14
Alaşımlı Çelikler	9
Elektrokaplama	9
Döküm	3
Batarya Üretimi	3
Bakır Esaslı Nikel Alaşımları	1
Katalizör	1

### 2.2.5. Titanyum

Titanyum elementinin varlığı, 1791'de saptanmasına rağmen metalik eldesi, 1825'te Berzelius tarafından yapılmıştır. Yer kabuğunda kütlece bulunma bolluğu açısından titanyum, altıncı sırada yer alır, ancak metalik olarak izole edilmesi, karbon, oksijen, hidrojen ve azota olan yüksek afinitesinden dolayı zordur. Titanyum metaline ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler, Çizelge 2.5'te verilmiştir [35-38].

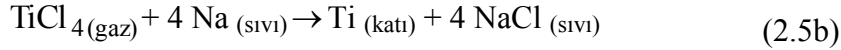
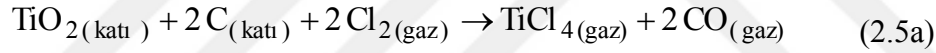
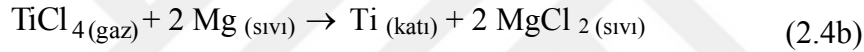
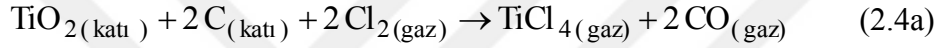
**Çizelge 2.5:** Titanyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri [38].

Simgesi	Ti
Maddenin Hali (25 °C)	Katı
Yoğunluk	4,51 g / cm <sup>3</sup>
Ergime Sıcaklığı	1668 °C
Kaynama Sıcaklığı	3287 °C
Isı Kapasitesi	26,07 J/(mol·K)
Kristal Şekli	Hegzagonal Sıkı Paket (HSP)
Spesifik Direnci	42 × 10 <sup>-8</sup> Ωm
Isıl İletkenliği	21,9 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Sertlik (HB)	716 MN m <sup>-2</sup>
Atom Numarası	22
Atom Ağırlığı	47,8 akb
Değerliği	+2,+3,+4

Titanyum, günümüzde denklem 2.4'te ve denklem 2.5'te verilen Kroll Prosesi ile elde edilmektedir. Akarsu ve denizlerin topladığı alüvyonlu yataklarda rutil (TiO<sub>2</sub>) ve ilmenit (TiFeO<sub>2</sub>) şeklinde titanyum minerallerine rastlanır. Titanyum mineralleri, anatase, brokit, sfen, perovskit, ve titanomanyetit şeklinde de bulunabilir. Ticari öneme sahip, anatase, rutil ve ilmenitin kompozisyon, kristal yapısı ve TiO<sub>2</sub> içeriği Çizelge 2.6'da verilmiştir [35-37].

**Çizelge 2.6:** Titanyum mineralleri ve kompozisyonları [36].

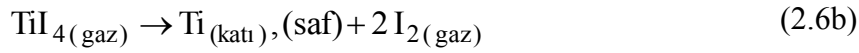
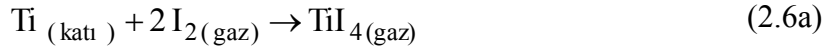
Mineral Adı	Kompozisyonu	TiO <sub>2</sub> İçeriği (%)
Rutil	TiO <sub>2</sub> (tetragonal, ikizlenmiş)	~ % 95
Anatase	TiO <sub>2</sub> (tetragonal, oktahedral benzeri)	~ % 95
Brokit	TiO <sub>2</sub> (ortorombik)	~ % 95
İlmenit	FeO.TiO <sub>2</sub>	% 40-65



Kroll ve Hunter prosesleri haricinde TiI<sub>4</sub> ara ürünün elde edilip dekompoze edilmesi ile üretimin yapıldığı Van Arkel – De Boer yöntemi ile denklem 2.6 grubunda gösterildiği üzere Şekil 2.16 bir örneği verilen çok saf titanyum çubuk eldesi mümkün olmaktadır. Van Arkel – De Boer yöntemi ham cevherler için de geçerli bir uygulamadır. Ancak Kroll Prosesi ve tekrarlı ergitmeler, metalik titanyum üretimine hakim durumdadır. Elektrometalurjik yolla titanyum üretimi geliştirme aşamasında bir yöntem olsa da yüksek enerji tüketimi ve kontaminasyon gibi nedenlerden ötürü ticari üretim olmaktan uzaktır. Titanyum metalinin % 1'den fazla inklüzyon içermesi durumunda süneklik özelliğini kaybeder. Şekillendirilebilir özellikte bir titanyum eldesi için safiyet derecesine göre iki ya da üç aşamalı vakum altında ergitme işlemi uygulanır. Bu şekilde metal homojen bir hale de getirilmiş olur [35, 37].



**Şekil 2.16:** Van Arkel – De Boer yöntemi ile üretilmiş titanyum kristal çubuk [38].



Titanyum, pahalı bir metal olduğundan kullanımı çok yaygın değildir. Titanyum metalinin talebi, savunma sanayi ile havacılık endüstrisi ihtiyaçlarına göre değişiklik gösterir. 1980'lerin ortalarından sonra titanyum kimya ve medikal endüstrisinin de tercihi olmuştur. Dünyada işlenen titanyum cevherinin sadece % 6'sı metalik titanyum üretimine yönelik kullanılır [36, 39].

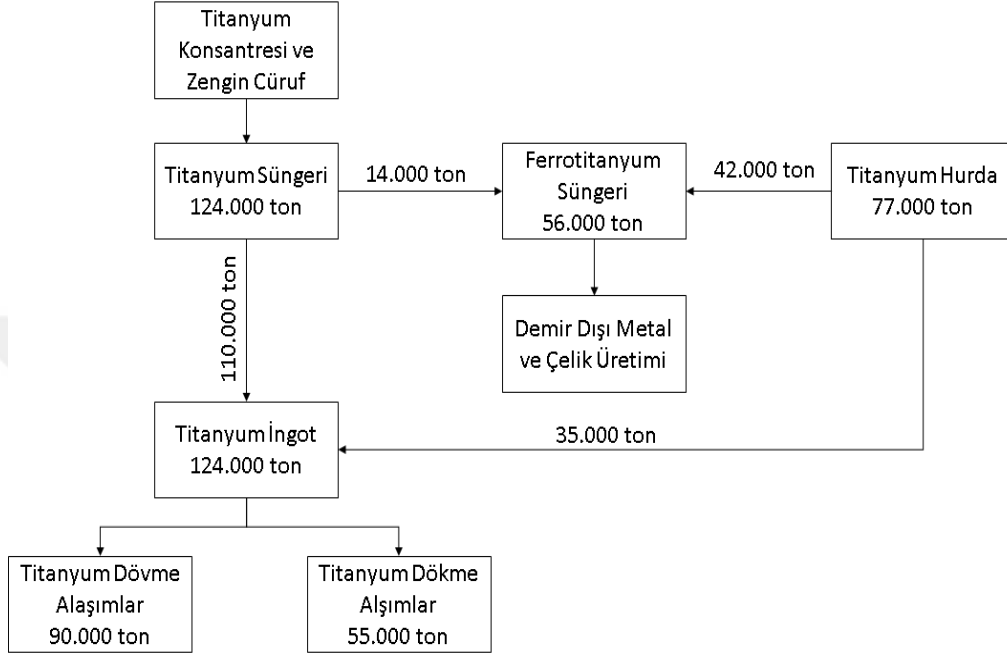
Titanyum üretiminde kullanılan  $\text{TiO}_2$  de ticari değeri olan bir üründür, plastik, kağıt, boya ve gıda gibi sektörler tarafından beyaz pigment olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte anatase fazında bulunan  $\text{TiO}_2$ , fotokatalitik özelliğinden dolayı yüzey uygulamalarında ve güneş hücresi yapımında geniş yer bulmuştur. Rutil ve anatase, birer  $\text{TiO}_2$  fazı olup ısıtılmak suretiyle sırasıyla 450 °C'den sonra anatase'den rutile dönüşüm gösterir. Anatase'nin rutile dönüşümü tek yönlü olup rutilden anatase'ye geçiş yoktur. Rutil ve anatase fazlarının her ikisi de beyaz pigment olarak kullanıldığı halde fotokatalitik etki sadece anatase fazında etkin bir şekilde gözlenmektedir [39].

Dünyada rutil rezervi azaldığından ilmenit ( $\text{TiFeO}_2$ ) cevherinden yapay olarak rutil elde edilir. 1950'li yıllarda titanyum cevherleri içinde rutil kullanımı % 30 iken günümüzde % 1'in altına düşmüştür. İlmenit cevherinden belirtilen yapay rutil üretimi yanında asit liçi ya da kostik liç yapılarak pigment kalitesinde (> % 99 safiyette)  $\text{TiO}_2$  elde edilir [39].

Titanyumun geri kazanımı maliyetin düşürülmesi açısından önemlidir. 2006 yılı verilerine göre, üretilen 145.000 ton titanyum ingotun 35.000 tonu hurda titanyum dönüşümünden sağlanmıştır. Titanyum hurdalarının dönüştürülmesinde hurda ayrımının hurda kaynağına ve hurda içeriğine göre iyi yapılması gereklidir. İçeriğine ve

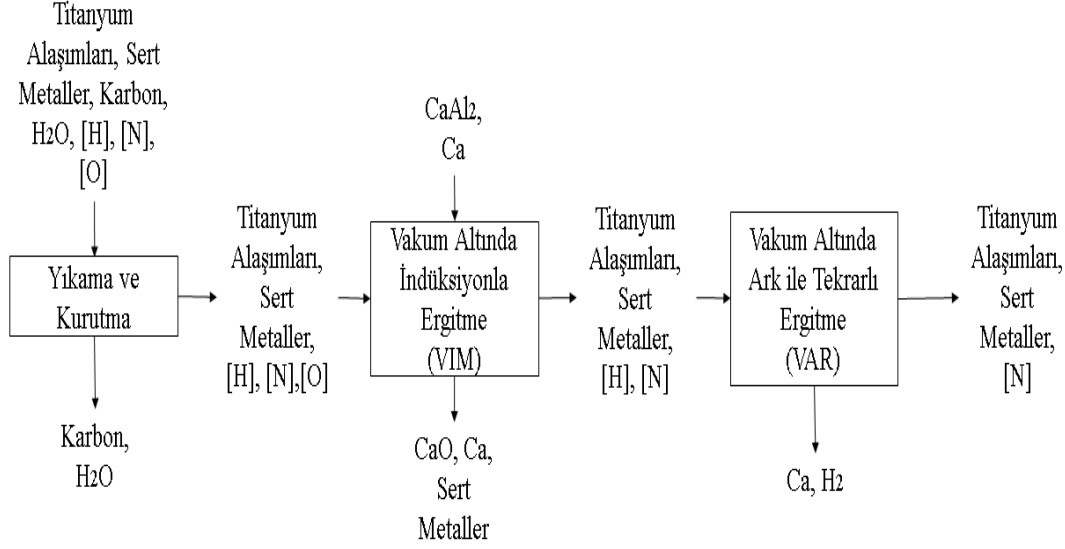


kaynağına göre ayrıştırılmış hurdalar, vakum altında tekrar ergitilebilir. Karışık hurda ferrotitanyum üretiminde kullanılır. Şekil 2.17’de titanyumun bu üretim çevrimine dair akış diyagramı verilmiştir. Ferrotitanyum üretimine giden karışık titanyum hurdası, kısıtlı metalik titanyum üretimi açısından bir kayıp addedilebilir. Ferrotitanyum üretimi ilmenit cevherlerinden de elde edilebilmektedir [40, 41].



**Şekil 2.17:** 2006 yılı verilerine göre titanyum metalinin birincil ve ikincil kaynaktan üretimi [41].

Ferrotitanyum, % 30 civarında titanyum içeriğine sahiptir ve alaşımlı çelik imali için kullanılmaktadır. Bununla birlikte talaş halinde olan makine yağı ile kirlenmiş titanyum hurdalarının temizlenmeksizin ergitilmesi, karbon kontaminasyonunu artırmaktadır. Yağ kalıntıları temizlense bile yüzey – hacim oranı yüksek olduğundan talaşların ergitilmesinde yüzeydeki oksit tabakasından kaynaklı oksijen varlığı, cürufu birlikte önemli miktarda metal kaybına sebep olur. Karışık ve kirli hurdalar için İME tarafından geliştirilmiş ve vakum altında ergitmenin yapıldığı bir süreçte  $\text{CaAl}_2$  ve metalik Ca ilavesinin yapıldığı bir yöntem mevcuttur. Şekil 2.18’de özetlenen bu proseste vakum altında düşük ergitme noktasına sahip metaller uçurularak birkaç kez ergitme ile birlikte bazı alaşım elementleri elimine edilebilmektedir [40, 41].



**Şekil 2.18:** İME tarafından geliştirilen geri kazanım prosesinde girdi ve çıktılar [41].

### 2.2.6. Altın

Altın soy metal olmasından dolayı nabit metaller sınıfına girer ve bu şekilde metalik olarak ya da alaşımları şeklinde bulunabilir. Doğada bulunma bolluğu çok düşüktür. Altın, saf hali ile yumuşak olup daha çok bakır ve gümüş ile alaşımlandırılarak kullanılmaktadır. Çizelge 2.7’de altına ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler verilmiştir [42].

Altın süs ve takı eşyası olarak kullanımının yanında günümüzde yüksek korozyon direnci ve iletkenliği sebebi ile elektronik devre elemanlarında, biyo uyumluluğu nedeni ile de dişçilikte ve tıp alanında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dişçilik ve tıp alanında kullanılan ve hurdaya çıkan alaşımlar, birçok sektörden gelen hurda altın ve alaşımlarından daha temizdir. Hurda, içeriğindeki altın ve gümüş miktarına göre sınıflandırılarak tekrar değerlendirilir. Şekil 2.19’de kuyum hurdası gösterilmiştir. Altın, kimyasal kararlılık, dekoratif görünüm ve yüksek elektrik iletkenliği gibi sebeplerden dolayı kaplama metali olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kaplama yüzeylerinden altının geri kazanımı, altının yüzeyde az bulunmasından dolayı hurda miktarının bol ve uygulanan işlemin nitelikli olup kayıp-kaçak miktarını en aza indirmesi gerekir. Fazla miktarda altın kaplama hurdası, atölyelerdeki cila ramatlarından ve yıkama suları çamurundan daha fazla olabilmektedir [43 – 45].

**Çizelge 2.7:** Altının fiziksel ve kimyasal özellikleri [42].

Simgesi	Au
Maddenin Hali (25 °C)	Katı
Yoğunluk	19,32 g / cm <sup>3</sup>
Ergime Sıcaklığı	1064 °C
Kaynama Sıcaklığı	2808 °C
Isı Kapasitesi	25,418 J/(mol·K)
Kristal Şekli	Yüzey Merkezli Kübik (YMK)
Spesifik Direnci	2,05 ×10 <sup>-8</sup> Ωm
Isıl İletkenliği	311,4 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Sertlik (HB)	716 MN m <sup>-2</sup>
Atom Numarası	79
Atom Ağırlığı	196,96 akb
Değerliği	+1,+3



**Şekil 2.19:** Kuyum sektöründen gelen karışık hurda [46].

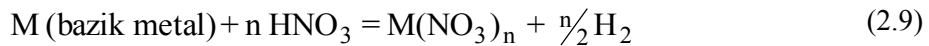
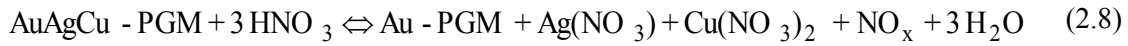
Altının geri kazanımında uygulanan yöntemlerde ön zenginleştirme işlemleri gerekebilmektedir. Altın rafinasyonunda belirtilen yöntemlerin bir kısmı bir zenginleştirme ön adımı olarak değerlendirilirler. Rafinasyona tabi tutulacak hurdadaki metal cinsi ve miktarı, prosesin etkin olabilmesi açısından önemlidir. Günümüzde, ikincil kaynaklardan altın rafinasyonu için yaygın olarak kullanılan yöntemler şu şekilde tanımlanmıştır [47]:

- Küpelasyon
- Çeyrekleme
- Miller Prosesi
- Wohlwill Elektrolitik İşlemi
- Fizzer Hücre İşlemi
- Solvent Ekstraksiyon
- Direkt Oksitleyici Kavurma
- Kral Suyu İşlemi

Rafinasyon proseslerinden küpelyasyonda altın içerisindeki bazik metaller bünyeden uzaklaştırılır. Hurda metal kurşun folyo ile sarılarak ya da daha öncesinden litarj (kurşun oksit) ve kömür ile birlikte ergitildikten sonra küpel olarak isimlendirilen kemik külünden yapılma kaplar içerisinde ergitilerek bazik metallerin kurşunla birlikte oksitlenerek küpel tarafından emilmesi sağlanır. Küpel bünyesinde meydana gelen reaksiyon, denklem 2.7’de gösterilmiştir [46, 48].



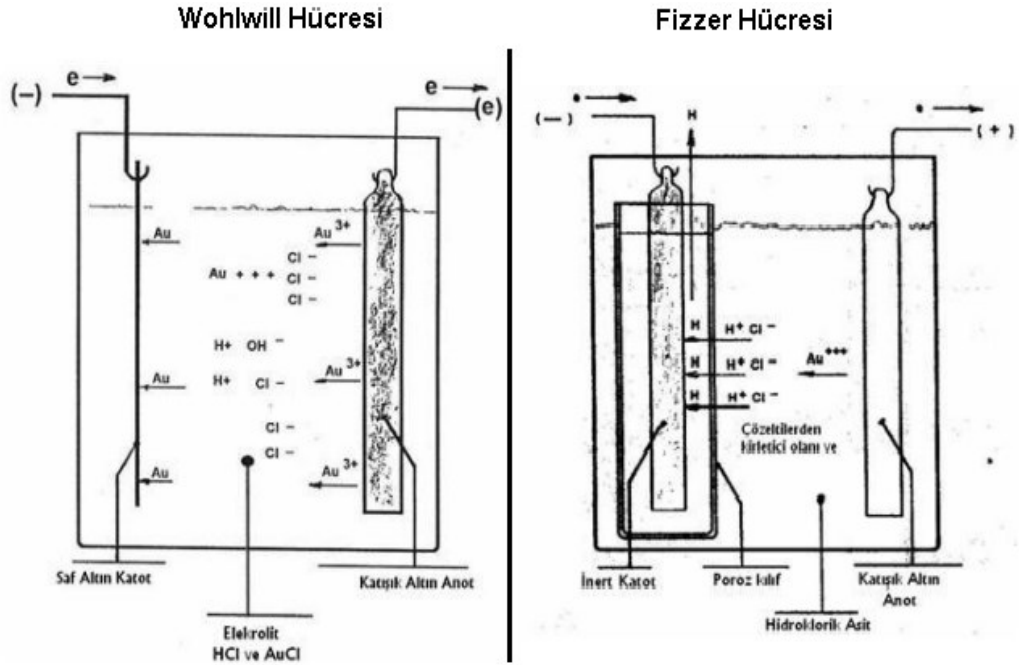
Çeyrekleme metodunda ise altın içeriği nitrik asitte çözünen metallerle birlikte altın oranı % 25 ve ya daha altında olan bir alaşım yapılarak altının nitrik asitte çözünmesi engellenir. Alaşımda bulunan hidrojenden bazik olan metaller denklem 2.9’daki gibi H<sub>2</sub> gazı çıkarmak sureti ile reaksiyona girer. Yarı soy metaller ve soy metaller, asit köklerinin parçalanması ile tuz çözeltisi oluşturur. Soy ve yarı soy metaller asit köklerini parçalayarak reaksiyona girdiğinden havaya azot monoksit salınır ve bu gazlar havada NO<sub>2</sub> gazına dönüşür. Çeyrekleme işleminde çözünmeyip dipte kalan altın safiyeti, % 99’dan fazladır. Platin grubu metaller, çözünmeyen altınla birlikte [44, 46, 48, 49].



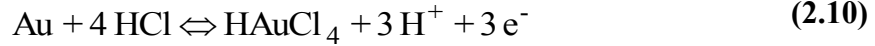
Altın saflaştırmak için kullanılan Miller Prosesinde, altından gayrı elementlerin klor gazına olan afinitesi kullanılır. Altının klor ile oluşturduğu bileşikler 400 °C üstünde kararlı bir hal göstermezler. Proseste 1100 °C sıcaklıkta ergimiş altın üzerine klor gazı üflendiğinde klor gazına yüksek afinite gösteren ve kararlı halde olan metal klor gaz fazında ya da cüruflaşarak altının bünyesinden ayrılır [44, 49, 50].

Wohwill hücrelerinde, karışık altın (en az % 98,5 saflıkta) anot olarak kullanılarak elektrolizle saflaştırılır. Daha az safiyette Au alaşımlarına ön zenginleştirme yapılır. Fizzer hücrelerinde, Wohwill hücrelerinden farklı olarak katot etrafında seramik yarı geçirgen zar çevrili haldedir ve Fizzer hücrelerinde Wohlwill hücresi için kullanılacak olan AuCl<sub>3</sub> çözelti halinde üretilir. Hücrelerin şematik görünümü Şekil 2.20’de

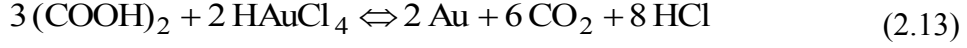
verilmiştir. Wohlwill hücresinde anotta denklem 2.10'da verilen reaksiyon gerçekleşirken, katotta denklem 2.11'de verilen reaksiyon gerçekleşmektedir. Fizzer hücresinde ise gözenekli yarı geçirgen zar,  $H^+$  iyonlarının geçişine imkan verir ve katot bölgesinde denklem 2.12 verilen reaksiyon meydana gelir [44, 46, 48, 49, 50].



**Şekil 2.20:** Wohlwill hücresi ve yarı geçirgen zara sahip Fizzer hücresinin şematik görünümü [44].

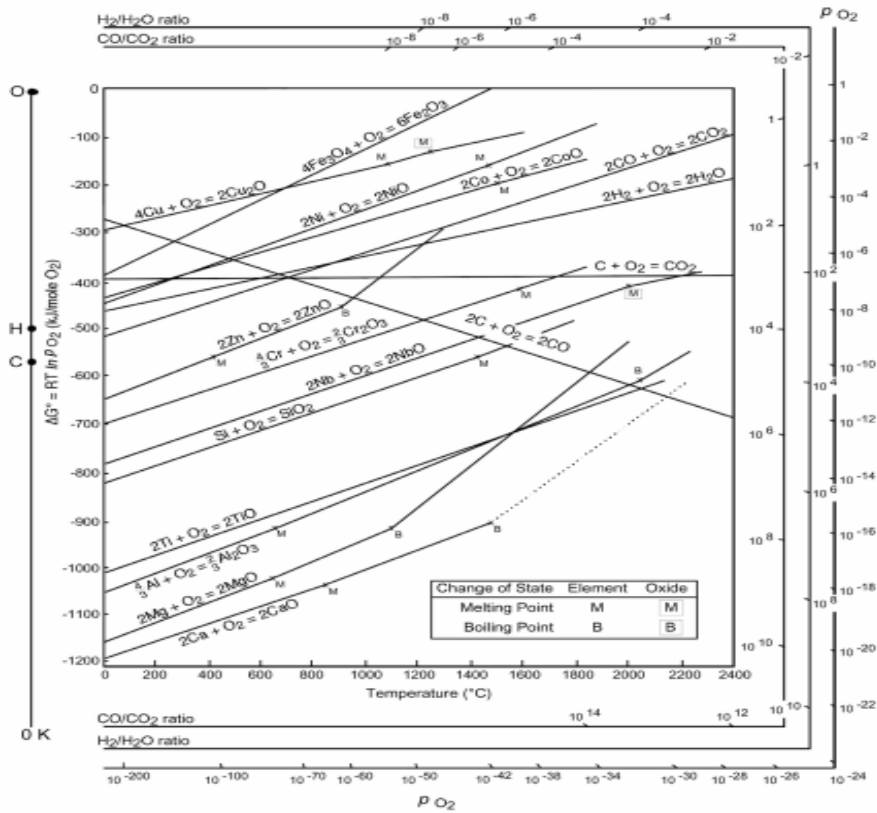


Solvent ekstraksiyonu ile yapılan altın rafinasyonu, kimyasal çözdürme proseslerinden gelen kirlilik derecesi yüksek ya da düşük konsantrasyonda altın içeren çözeltiler için kullanılabilir elverişli bir yöntemdir. Şekil 2.21'de disemine haldeki cevherden solvent ekstraksiyon ile yapılan kazanım görülmektedir. Organik bir faz ile çözelti içerisinde altın bağlanıp HCl ile sıyrılarak temiz bir çözelti meydana getirilmektedir. Organik faz, yapılar keton veya amin yapısında olabilmektedir. Kloroaurik asit yapısından altının oksalik asitle kazanımı, denklem 2.13'te verilmiştir [50, 51].



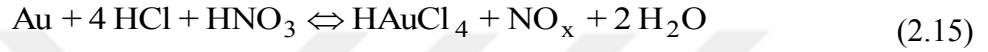
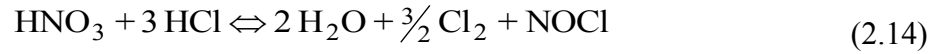
Şekil 2.21: Solvent ekstraksiyon ile altın kazanımı [51].

Selektif oksidasyonla yapılan rafinasyon yönteminde, ergimiş halde altın içeren metale kontrollü oksijen üflenmesi ile bazik metallerin oksitlenerek cüraf olarak yapıdan ayrılması sağlanır. Oksitlenme, Ellingham diyagramında bakıra kadar olan metaller, büyük ölçüde oksitlenir. Yarı soy ve bazik bazı metallerin Ellingham grafiği üzerindeki eğrileri Şekil 2.22’de verilmiştir. Cüruflaşmanın etkin olması adına cüruflaştırıcı ilave edilir. Proses 1100 °C sıcaklığın üzerinde gerçekleştirilir.



Şekil 2.22: Metallerin oksitlenme eğilimi-sıcaklık ilişkisini veren Ellingham diyagramı [52].

Kral suyu ile çözümlendirme işleminde ise altın 1:3 HNO<sub>3</sub> – HCl karışımı içinde ısıtılarak çözündürülür. Soy metal olmasına karşın altın, nitrik asit kökünü parçalayarak kloroaurik asit olarak çözeltilmeye geçer. Altın ile birlikte platin, paladyum, bakır, kurşun ve kalay da çözeltilmeye geçer. Çöktürücü ajanlar olarak SO<sub>2</sub>, sodyum meta bisülfid (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), sodyum bisülfid (NaHSO<sub>3</sub>), demir sülfat (FeSO<sub>4</sub>) redüktanlar kullanılır. Altının kral suyunda çözülmesi ile ortaya çıkan NO<sub>x</sub> oluşumunu ortadan kaldırmak için klor gazı ya da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılır. Ancak peroksitin bazı etkilerle ayrışmasından ötürü verimi düşüktür [44, 49, 53].



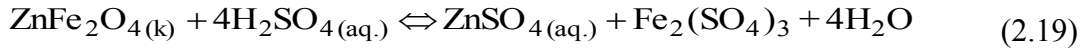
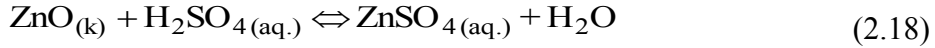
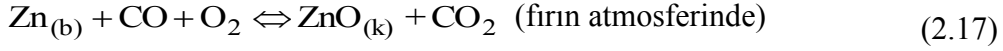
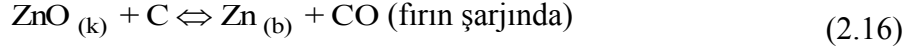
### 2.2.7. Çinko

Çinko yeryüzünde bulunma bolluğu açısından 27. sırada yer almakta olup deniz suyunda da bol miktarda bulunur. Ekonomik tenörü açısından bakıldığında cevher içerisinde % 10 civarında olması beklenir. Çinko metali, daha çok kendisine benzeyen kurşun metali ile birlikte bulunur. Kurşun yanında çinko üretimi için kullanılan cevherlerde bakır, gümüş, altın ve kadmiyum gibi metallere de rastlanır [54].

Çinko geri kazanımı, temiz bir şekilde ve kolayca yapılabilen metaldir. Çinkodan imal edilen ürünlerin kullanım ömrü, ortalama yirmi beş yıldır. Hurda çinkonun % 80'i geri kazanılmaktadır. Bununla birlikte ve dünyada üretime tekrar dahil olan çinko miktarı toplam üretimin sadece % 30'unu oluşturmaktadır [55].

Galvanizli sac üretimi esnasında ortaya çıkan hurda mamul, elektrik ark ocakları (EAF) için kullanılacak bir malzemedir. EAF ile yapılan çelik üretiminde çinko ve kurşun oksit içeren baca tozları ile çelik üretiminden gelen baca tozları Waelz Prosesi gibi pirometalurjik yöntemlerle kontrollü redüksiyon işlemine tabi tutulur. Waelz Prosesi'nde meydana gelen reaksiyonlar, denklem 2.16 ve denklem 2.17'de verilmiştir. Bu şekilde çinkonun % 90'ı, kurşunun % 95'i geri kazanılabilmektedir. Çinko ve kurşun içeren baca tozlarının demir içeriği çinko kazanımında önemli bir engeldir. Baca tozu içeriğindeki demir, çinkoyu ferrit şeklinde bağlayarak elektrometalurjik olarak kazanımda çözülmeye engel teşkil eder. Çinko ferrit ikinci

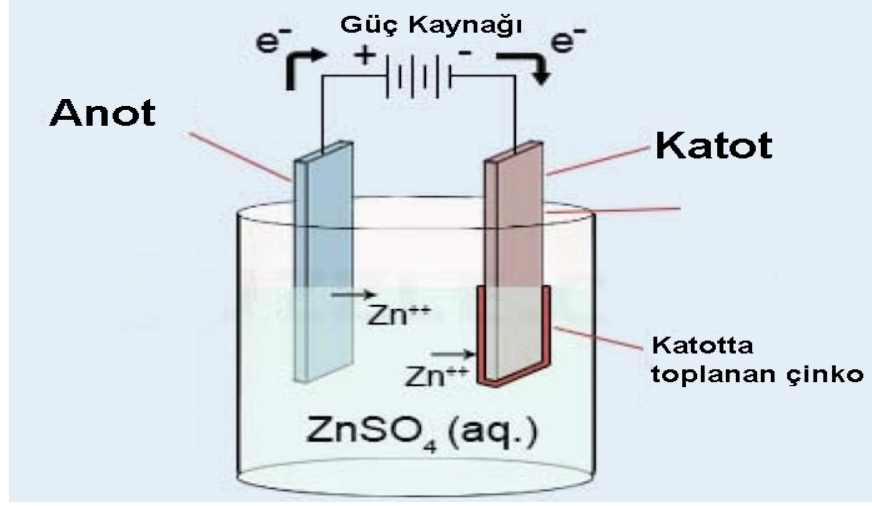
liç işlemi olan sıcak sülfürik asit ile liç edilir, liç denklemleri denklem 2.18 ve 2.19'da verilmiştir. Demir sıcak sülfürik asit liçi yapılır iken götit, jarosit, hidroksit şeklinde çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılır [55].



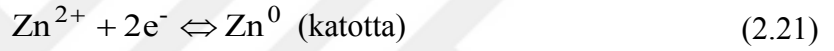
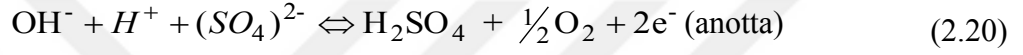
**Şekil 2.23:** Waelz prosesinde kullanılan döner fırınlardan görünüm [56].

Çinkonun metalik kazanımı ZnO formu sonrası daha çok çinko redüksiyon elektrolizidir. Pirometalurjik yöntemlerle çinko kazanımı dünya çapında % 12 civarındadır. Çinko standart elektron potansiyeli hidrojenen düşük olmasına rağmen elektrolizle % 92 verimle katotta toplanabilir. Çinko elektrolizine ait şematik gösterim Şekil 2.24'te gösterilmiştir. Anot malzemesi inert bir metalden, genellikle kurşun, katot başlangıç malzemesi ise alüminyumdan yapılmıştır. Katot üzerinde biriktirilen çinko, sıyrılarak alınmaktadır [55].





Şekil 2.24: Çinko redüksiyon elektroliz hücresi şematik gösterimi [57].



### 2.3. Ni – Ti Eğelerin Geri Kazanımında Hidrometalurjik Yöntemler

Endodontide kullanılan Ni – Ti alaşımı kanal eğelerinin geri kazanımında hidrometalurjik yöntemler tercih edilmiştir. NiTi eğeler yüksek yüzey – hacim oranına sahip olup, üretimi ve servis şartları açısından oksidatif ortamlara maruz kalmaktadırlar. Sonuç olarak klinikte, kanal tedavilerinde Ni – Ti eğelerin birden fazla kullanımında kuvvetli oksidan olan NaOCl çözeltilerinin kullanımı yüzeydeki oksit tabakasının derinliğini artırmaktadır [58].

Malzeme içeriğine, miktarına ve kullanım yerine göre geri kazanım şekli dizayn edilebilmektedir. Bu kazanım sürecinde Ni – Ti esaslı döner diş eğeleri, miktar anlamında çok fazla oksit barındırmaktadır. Ergitme esnasında oksit kalıntıları ya inklüzyon şeklinde katılaştıran metal bünyesinde kalmakta ya da cürufa kaçarak geri kazanım sürecinin birkaç adım uzamasına sebep olabilmektedir.

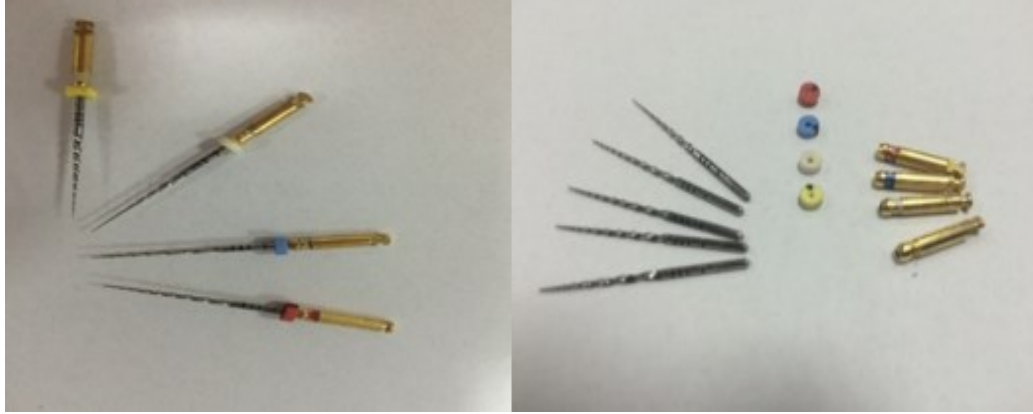
Geri kazanım ile artı değeri yüksek ürünlerin elde edilmesi mümkün olabilir. Bu prensip göz önüne alınarak metal hurdaları içindeki alaşım elementleri ve diğer safsızlıklar da elimine edilmesi gerekir. Bu çalışmada yapılan deneyler çerçevesinde hidrometalurjik değerlendirme sonrasında yüksek safiyette metalik değerlerin üretilmesi amaçlanmıştır.



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ham Maddeler

Metalik değerlerin geri kazanımı ile alakalı yapılan bu çalışmada, endodontide yeniden kullanılma vasfını yitirmiş Ni – Ti esalı kanal eğelerinin Ni – Ti esaslı uç kısmı ile tutucu kısmı kullanılmıştır. Kauçuk esaslı kısım, karakterize edilmemiştir. Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı olan tutcu ve silikon esaslı kısmından Şekil 3.1’de görüldüğü şekli ile fiziksel olarak ayrılmıştır.



**Şekil 3.1:** Kullanılmış Ni – Ti endodontik eğeler ve bileşenlerinin fiziksel ayrımı.

Ni – Ti esaslı uçların XRD ve XRF analizleri yapılarak geri kazanım potansiyeli değerlendirilmiştir. Yapılan XRF analizi sonuçları Ni – Ti alaşımı uç için Çizelge 3.1’de, altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı için Çizelge 3.2’de verilmiştir. Verilen XRF sonuçlarından hareketle, Ni – Ti alaşımı kısmın NiTi – 60, tutucunun ise altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı tespit edilmiştir.

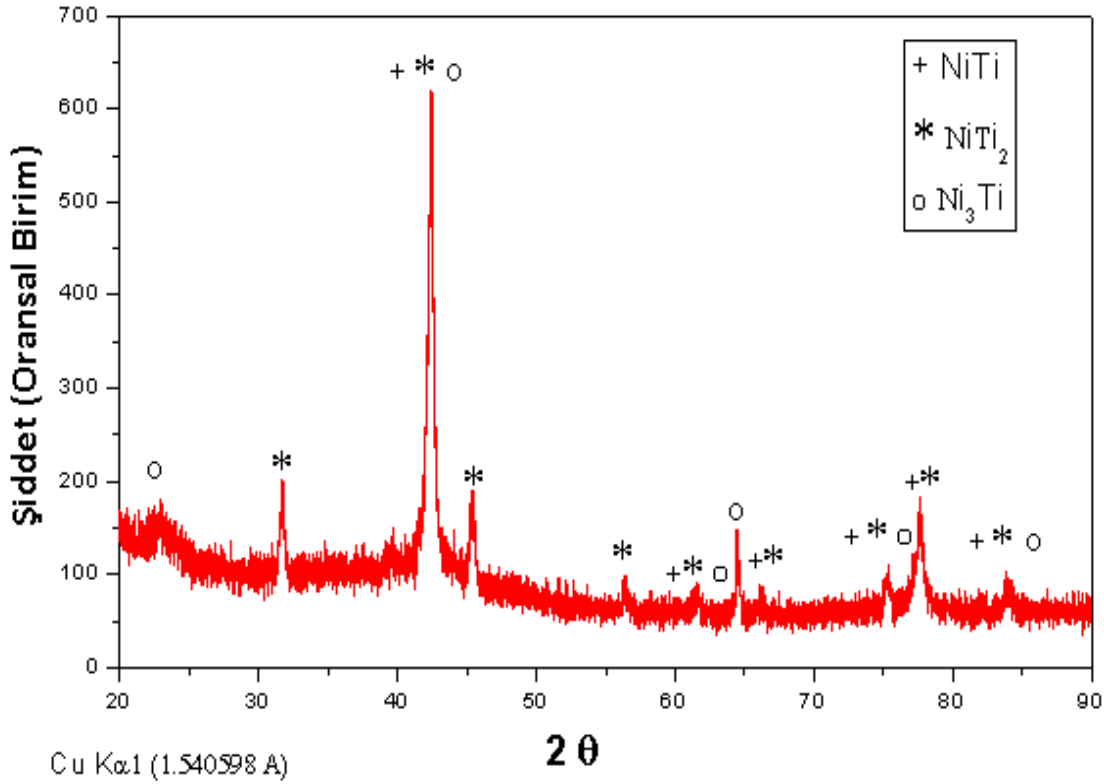
**Çizelge 3.1:** Geri kazanımı yapılan Ni – Ti esaslı eğenin XRF analiz sonuçları.

Bileşen	Ağırlıkça %
Ni	58,7
Ti	40,1
Diğer (Si, V, Al, Mg, Fe, Zn)	1,2

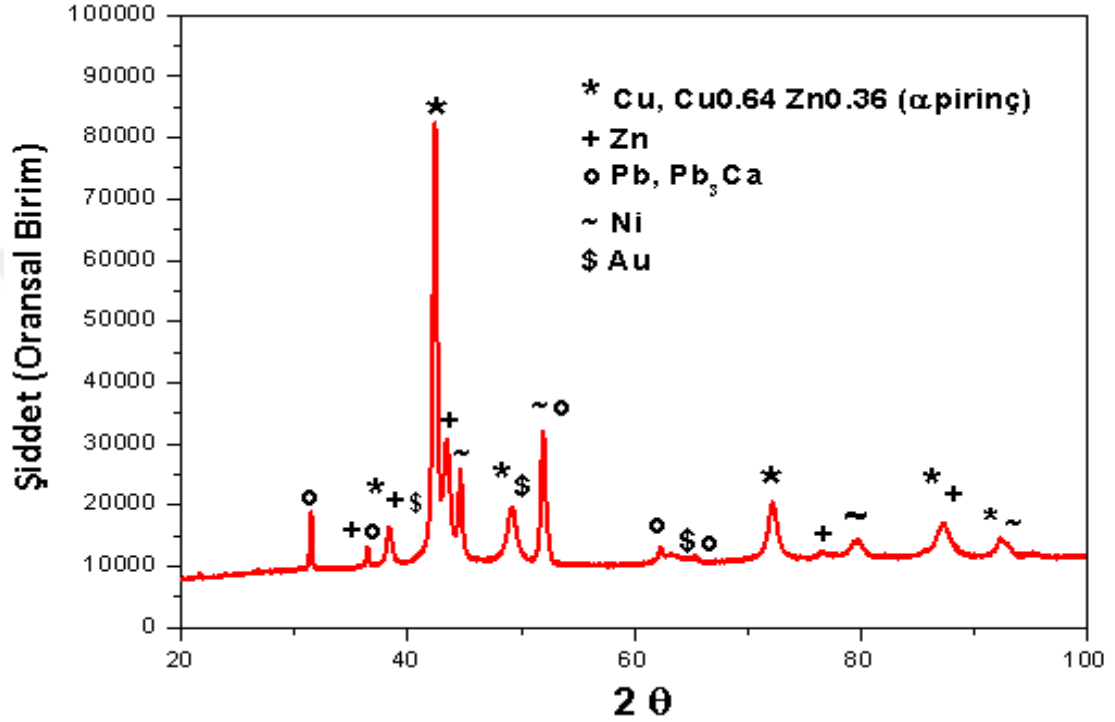
**Çizelge 3.2:** Geri kazanımı yapılan altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn esaslı tutucunun XRF analiz sonuçları.

Bileşen	Ağırlıkça %
Cu	61,4
Zn	31,0
Pb	2,89
Au	0,612
Ni	0,561
Diğer (Si, Mg, Ca, Al, Fe, Ti, V)	2,56

Ni – Ti alaşımı için X ışınları difraktometresi ile yapılan faz analiz sonuçları ise Şekil 3.2’de verilmiştir. XRD analiz sonuçları MATCH<sup>©</sup> analiz programı ile incelenmiştir. Faz denge diyagramında, NiTi, NiTi<sub>2</sub> ve Ni<sub>3</sub>Ti fazlarına ait pikler, program kütüphanesi ile eşleştirilmiştir.



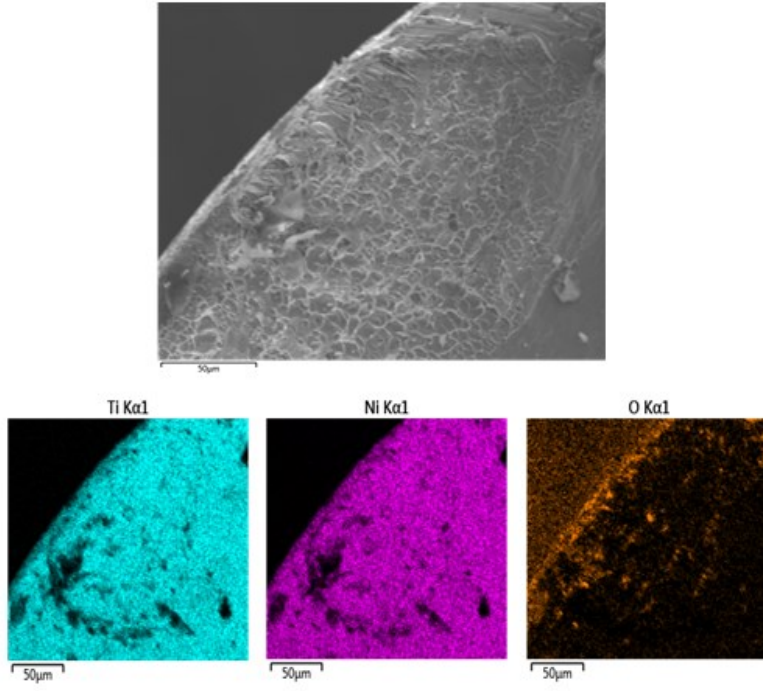
Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımında altın, ağırlıkça % 0,6 oranında olduğundan geri kazanımının ekonomik olabileceği düşünülmüştür. Şekil 3.3'te altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımının XRD paterni verilmiş olup  $\alpha$  pirinç alaşımına ait pikler, açıkça tespit edilmiştir. Kaplama elementi olarak altın ve nikel pikleri az şiddette de olsa tespit edilmiştir. XRD analiz sonuçları ile fazların pikleri, MATCH<sup>®</sup> analiz programı ile karşılaştırılmıştır.



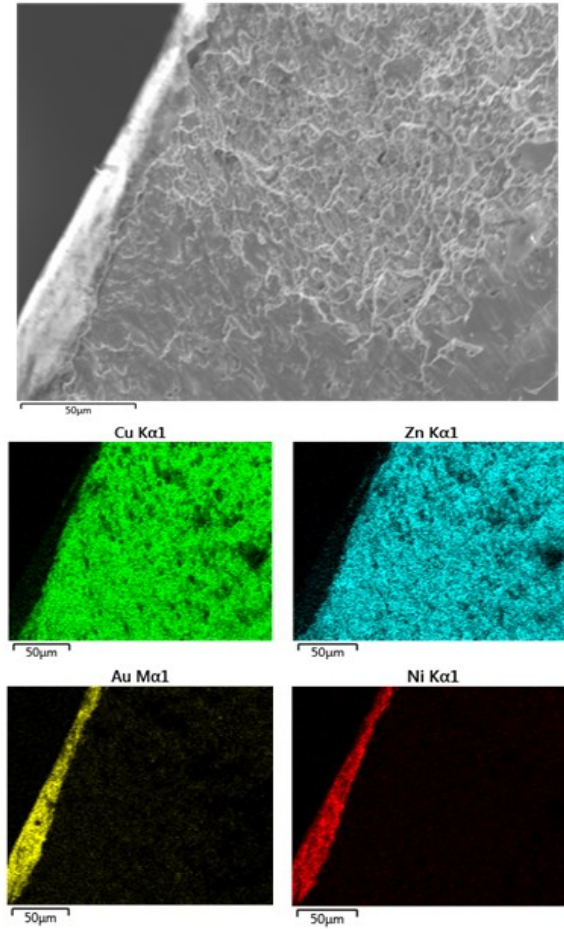
Şekil 3.3: Altın ve nikel kaplı tutucu kısmın XRD paterni.

Kullanılmış Ni – Ti eğelerin kesitinden alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ikincil elektron görüntüsü Şekil 3.4'te görülmektedir. SEM cihazında 500 büyütmede oksit tabakasının yüzeydeki yoğunluk yapılan EDX ölçümleri ile haritalandırılmıştır. EDX element haritalamasında tutuncu renk ile temsil edilen oksijenin, yüzeyde yoğunlaştığı görülmektedir. EDX görüntülerinde Ni – Ti matrisinde nikel ve titanyumun homojen dağılımı görülmektedir.

Şekil 3.5'te Ni – Ti dış kanal eğesinin tutucu kısmının kesitine ait bir SEM görüntüsü EDX analizi verilmiştir. Malzemenin altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımından oluştuğu ve kaplamanın homojen olmadığı tespit edilmiştir. Nikelin ise altın ile birlikte kaplama bölgesinde olduğu görülmektedir. Şekil 3.5'te tutucu kısmın kesitinden alınan bu SEM görüntülerinde kaplama bölgesi ve ana malzeme farklı morfolojilerde görülmektedir.



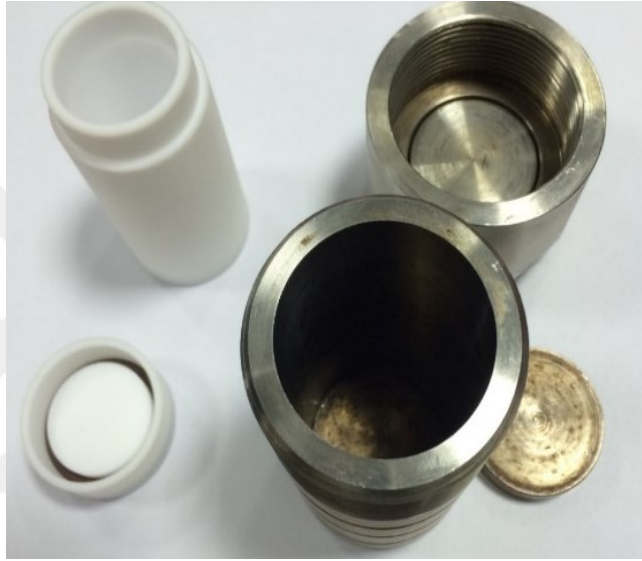
Şekil 3.4: Kullanılmış Ni – Ti eğelerin kesit yüzeyinin SEM görüntüsü ve EDX element haritası.



Şekil 3.5: Cu – Zn alaşımı tutucu kısmın kesitinden SEM-EDX görüntüsü.

### 3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sarf Malzemeler

Servis ömrünü tamamlamış Ni – Ti endodontik eğelerin geri kazanımı için yapılan deneylerde çeşitli boyutlarda cam beherler, cam huni, 0,5 mikron açıklıklı selüloz filtre kağıdı, nuçe erleni, hava pompası, Şekil 3.7’de gösterilen teflon kaplamalı 40 ml karıştırmasız paslanmaz çelik otoklav ve mikro pipet kullanılmıştır. Ni – Ti esaslı eğelerin çözeltiye alınması işlemlerinde, % 98’lik sülfürik asit, % 63’lük nitrik asit, % 38’lik hidroklorik asit ile çöktürme deneylerinde de %99 Merck kalite kostik soda (NaOH) granülleri kullanılmıştır.



Şekil 3.6: Teflon kaplamalı 40 ml karıştırmasız paslanmaz çelik otoklav.

### 3.3. Deneysel Çalışmalarda ve Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

Deneyleerin gerçekleştirilmesi ve karakterizasyonların yapılması amacı ile ISOTEX marka manyetik karıştırıcı ısıtıcı, tartım için hassas terazi (Radwag AS60), kurutma işlemi için etüv (Binder), pH ölçümü için pH metre (WTW INNOLAB) kullanılmıştır. Ni – Ti endodontik alaşımı eğelerin kantitatif analizinde, Rigaku marka NEX – CG model enerji dağılımlı XRF cihazı kullanılmıştır. NEX – CG model enerji dağılımlı XRF cihazın resmi Şekil 3.8’da verilmiştir. Asitte pişirme deneylerinden elde edilen çözeltilerin analizinde Perkin Elmer marka Analyst 700 model Atomik Absorpsiyon Spektroskopi Cihazı (AAS) kullanılmıştır. NiTi eğelerin faz analizinin yapıldığı GNR marka APD 2000 Pro model XRD cihaz, cihazı Şekil 3.9’de gösterilmiştir.



**Şekil 3.7:** XRF analizi için kullanılan Rigaku marka cihaz.



**Şekil 3.8:** XRD analizi için kullanılan GNR marka cihaz.

Kullanılmış Ni – Ti eğerlerin geri kazanımında hidrometalurjik yöntemlerin tercih edilmesinde titanyum alaşımlarında görülen yüzeydeki sıkı  $TiO_2$  tabakasının karakterizasyonu, Şekil 3.10’de verilen HITACHI marka SU1510 model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.





**Şekil 3.9:** SEM ve EDX analizi için kullanılan HITACHI marka cihaz.

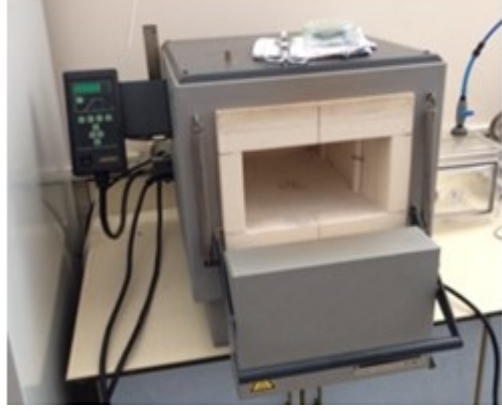
Şekil 3.11’de gösterilen Renishaw marka INVI Reflex model Konfokal Raman Spektroskopi cihazı ile pH ayarlaması yapılarak çöktürülen  $TiO_2$  anatas fazı, karakterize edilmiştir.



**Şekil 3.10:** Çöktürülen  $TiO_2$  fazların analizinin yapıldığı Renishaw marka Konfokal Raman Spektroskopi cihazı.

Asitte pişirmek için kullanılan NABERTHERM marka N11/R model, 1100 °C sıcaklığa çıkabilme kapasitesine sahip fırın, Şekil 3.12’de gösterilmiştir. Şekil 3.7’de gösterilen karıştırmasız otoklavla yapılan çözündürme deneylerinde ısıtma işlemi

için bu fırın kullanılmıştır. Karıştırmasız otoklav ile yapılan deneylerde fırının harcadığı enerji miktarının tayini için Şekil 3.13'te gösterilen, Fluke 435 Power And Energy Analyzer marka güç ölçüm cihazı kullanılmıştır.



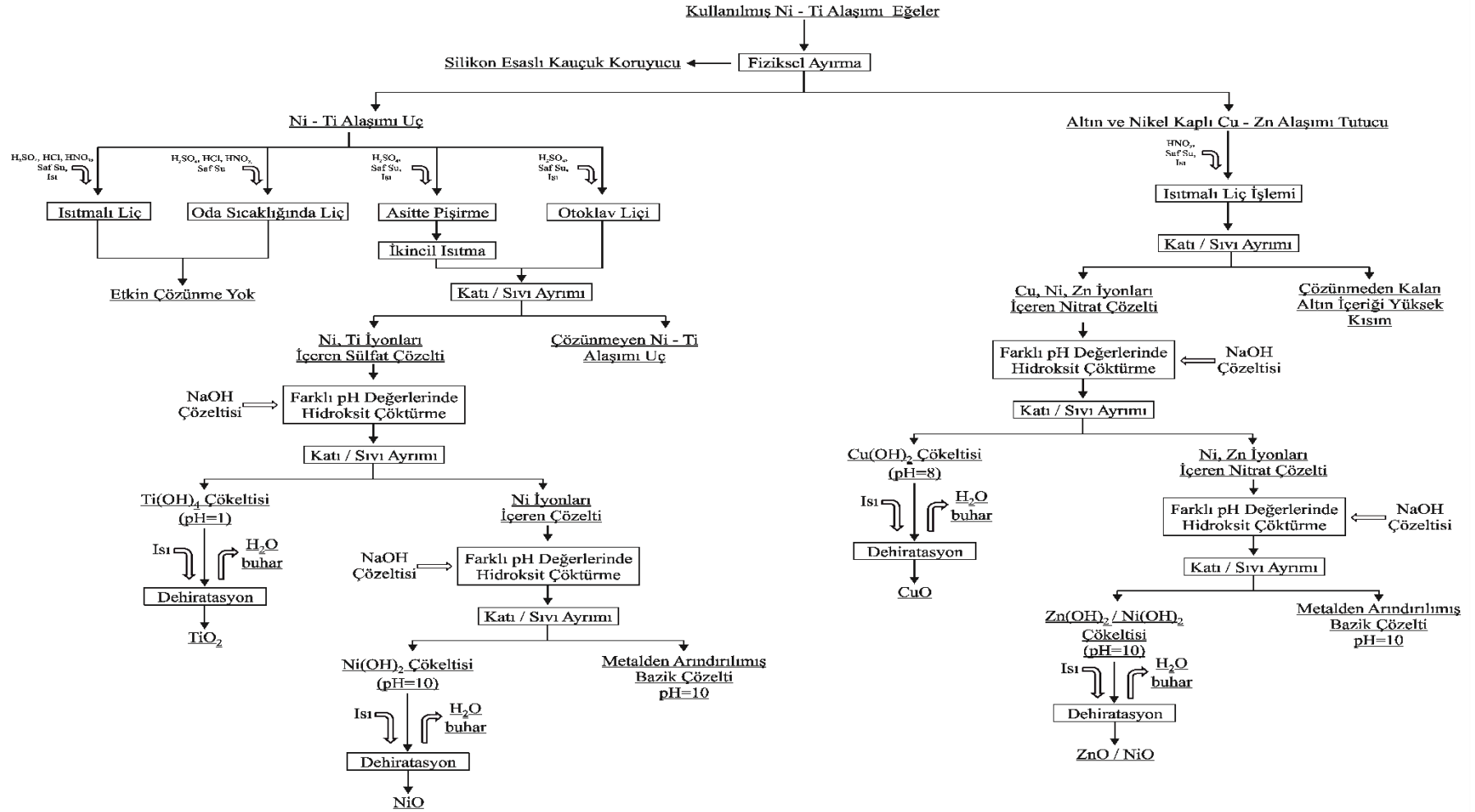
**Şekil 3.11:** Isıtma için kullanılan NABERTHERM marka fırın.



**Şekil 3.12:** Karıştırmasız otoklav ile yapılan liç işlemlerinde ısıtma esnasında fırın gücünün ölçülmesi için kullanılan cihaz.

### **3.3.1. Liç deneyleri**

Necmettin Erbakan Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi kliniklerinden toplanan servis ömrünü bitirmiş endodontik Ni – Ti eğelerin Ni – Ti kısımları ayrıştırıldıktan sonra asitle muamele edilmiştir. Tez çalışmasında izlenen akış şeması, Şekil 3.14'te verilmiştir. Çözündürme veriminin artırılması amacı ile farklı teknikler denenmiş ve basınç altında çözündürme ile tam bir çözündürme sağlanmıştır. Çözündürme çalışmalarında ege boyutlarının küçük olmasından dolayı öğütmenin etkisi bu çalışmada incelenmemiştir.



Şekil 3.13: Tez çalışmasında izlenen akış şeması.

Ni – Ti eğerlerin tutucu kısımları olan altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımlarından altın kaplamanın geri kazanımı, eğeden ayrılan tutucu kısmın nitrik asitte kaynatılması ile yapılmıştır. Altından gayri metaller, kaynayan nitrik asitte çözülmüş, ilk etapta doğrudan sadece altının kazanımı hedeflenmiş çözeltiliye geçen diğer metallerin kazanımı ise metal oksit şeklinde yapılmıştır. Metal oksitler, çözelti pH değerinin kostik soda (NaOH) ile ayarlanarak metal hidroksit olarak çöktürülmesi ve daha sonrasında dehidratasyonla serbest halde ve kristal formda bulunan suyun uzaklaştırılması ile elde edilmiştir.

### 3.3.2.1 Oda sıcaklığında yapılan ve ısıtılarak yapılan liç deneyleri

Çözündürme işleminde, asit etkinliğini incelemek amacı ile mineral asitlerinden HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub>'ten 50 ml'lik borosilikat beherlerde 0,5 M seyreltik çözelti ve 5 M derişik çözelti hazırlanmıştır ve Ni – Ti eğerlerin uç kısımları bu çözeltilerde oda sıcaklığında beş gün bekletilmiştir. Şekil 3.15'te oda sıcaklığında yapılan ve ısıtılarak yapılan liç deneylerinde kullanılan düzenek verilmiştir. Çizelge 3.3'te belirtilen mineral asitlerinde oda sıcaklığında çözünme için yapılan liç deneylerine ait sabit parametreler verilmiştir.



Şekil 3.14: Liç deneylerinde kullanılan manyetik karıştırıcı düzenek.

Çizelge 3.3: Oda sıcaklığında liç deneyleri için sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Başlangıç Alaşım Miktarı	0,11 g
Sıcaklık	25 °C
Asit Derişimi (seyreltik)	0,5 M
Asit Derişimi (derişik)	5 M
Karıştırma Hızı	400 devir / dakika
Liç Süresi	5 gün

Ni – Ti eğerlerin çözündürülmesinde sıcaklık – süre ilişkisi gözlemlenmek istenmiş ve derişik 5 M'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub> asit çözeltilerinde ısıtılmıştır. Asit kaybının önlenmesi için ısıtma sistemine yoğunlaştırma kolonu (refluks) bağlanarak çözeltilinin uçması önlenmiştir. Isıtma ile yapılan liç deneylerine ait sabit parametreler Çizelge 3.4'te verilmiştir.

**Çizelge 3.4:** Isıtma ile yapılan liç deneyleri için sabit parametreler.

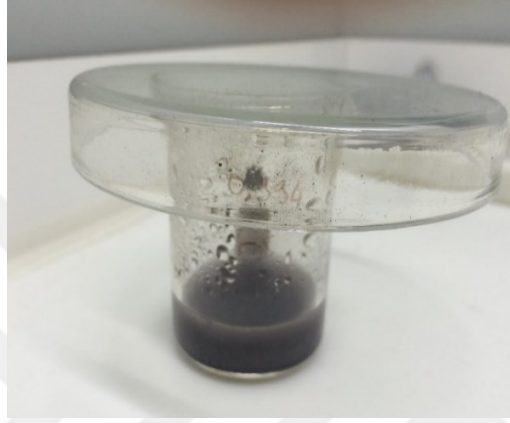
Sabit Parametreler	Değer
Başlangıç Alaşım Miktarı	0,11 g
Sıcaklık	80 °C
Asit Derişimi	5 M (derişik)
Karıştırma Hızı	400 devir / dakika
Liç Süresi	5 gün

### 3.3.2.2 Asitte pişirme ile yapılan liç deneyleri

Ni – Ti alaşımı eğerlerin asit çözeltilerinde beş gün bekletilmesi sonrasında etkin çözündürme gözlenmemiş ve numunelerin daha kısa sürede çözümlenmesine yönelik asitte pişirme liç işlemi uygulanmıştır. Literatürde soy metallere uygulanan afinyasyon (konsantre sıcak sülfürik asitle liç) benzeri yeni bir teknik olan asitte pişirme tekniği ile Ni – Ti alaşımı eğerler, liç edilmiştir. Bu teknikte Ni – Ti alaşımı eğerler, % 98'lik sülfürik asit içerisinde 50 ml'lik ısıya dayanıklı beherlerde fırında 2 saat müddetle bekletilip, fırından çıkan içinde Ni – Ti alaşımı eğerler bulunan sıcak sülfürik aside damla damla su ilave edilerek 10 ml'ye seyreltilmiştir. Seyreltme esnasında Ni – Ti alaşımı eğerler, asitle ani reaksiyon vererek çözülmüştür. Asitte pişirme tekniğinde, farklı numune / asit oranları belirlenmiş olup bu oranlar 1/3, 1/5, 1/7 ve 1/9 şeklindedir. Karıştırma olmaksızın yapılan bu deneylere ait sabit parametreler, Çizelge 3.5'te verilmiştir. Fırına konulan borosilikat beherler, asit kaybını önlemek ve asit buharının ortama hızlı bir şekilde yayılmasına engel olmak amacı ile borosilikat petri kapları ile kapatılmıştır. Petri kapları, beherlerin ağızlarındaki eğrilikten ötürü beher ortamını fırın atmosferinden tecrit etmemiştir. Beherlerin fırına konulma biçimi, Şekil 3.16'da verilmiştir.

**Çizelge 3.5:** Asitte pişirme deneyleri için sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Başlangıç Alaşım Miktarı	0,11 g
Sıcaklık	200 °C
Isıtma Hızı	10 °C / dakika
Liç Süresi	2 saat



**Şekil 3.15:** Asitte pişirme tekniğinde Ni – Ti alaşımı eğerlerin ve asidin fırına konulma şekli.

Asitte pişirme deneylerinde elde edilen çökelti nikel içerdiğinden, bu teknikte elde edilen çökelti ve çözelti, karıştırılıp beraber ısıtılarak tamamen çözündürülmüştür. Bu şekilde nikel ve titanyum iyonları, çözeltide tek fazda toplanmıştır. Asitte pişirme sonrası yapılan bu çözündürme işlemine ait sabit parametreler, Çizelge 3.6’da belirtilmiştir.

**Çizelge 3.6:** Asitte pişirme sonrası ikincil ısıtma ile çözündürme işlemine ait parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Sıcaklık	100 °C
Karıştıma Hızı	100 devir / dakika
Liç Süresi	30 dakika

### 3.3.2.3 Karıştırmasız otoklavlı liç deneyleri

Ni – Ti alaşımı eğerlerin liç edilmesine ilişkin basıncın etkisini gözlemlemek adına karıştırmasız otoklav ile liç işlemleri, Şekil 3.17’de gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Numune / asit oranı, yapılan ön çalışmalar neticesinde 1/3 ve 1/5

olarak seçilmiştir. Otoklav ile yapılan liç işlemlerinde iki farklı konsantrasyon değeri belirlenmiştir. Bu konsantrasyon değerleri ve karıştırmasız otoklav liçine ilişkin sabit parametreler, Çizelge 3.7’de verilmiştir.



**Şekil 3.16:** Otoklavlı liç deneylerinde kullanılan karıştırmasız paslanmaz çelik otoklavın fırında kullanılma biçimi.

**Çizelge 3.7:** Karıştırmasız otoklavlı liç deneylerinde sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Başlangıç Alaşım Miktarı	1 g
Numune / Asit Oranı	1/3, 1/5
Isıtma Hızı	10 °C / dakika
Otoklav İç Hacmi	40 ml

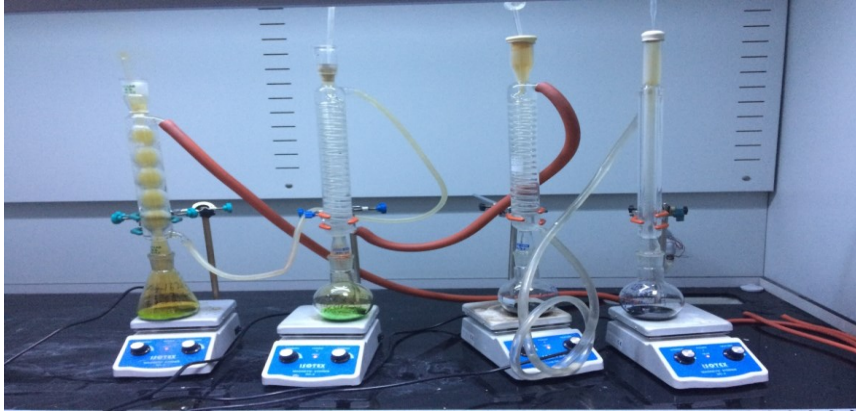
Karıştırmasız otoklav liçinde konsantrasyon ayarlamaları şu şekilde yapılmıştır;

- Kullanılan Ni – Ti miktarının (1 gram) 1/3 oranı için ağırlıkça 3 katı, 1/5 oranı için ağırlıkça 5 katı kadar asit tartılıp 10 ml’ye seyreltilerek ve Ni – Ti eğe ile birlikte otoklava konularak ağzı kapatılmıştır. Bu işlem için hesaplanan asit konsantrasyon değerleri, 1/3 oranı için 3 M, 1/5 oranı için 5 M’dir. Bu değer yüksek konsantrasyon olarak tanımlanmıştır.
- Düşük konsantrasyon değeri için 1 gram olarak kullanılan Ni – Ti alaşımı eğelerin 1/3 oranı için ağırlıkça 3 katı, 1/5 oranı için ağırlıkça 5 katı kadar asit tartılıp 20 ml’ye seyreltilerek ve Ni – Ti eğe ile birlikte otoklava konularak ağzı kapatılmıştır. Bu işlem için hesaplanan asit konsantrasyon değerleri, 1/3 oranı için 1,5 M, 1/5 oranı için 2,5 M’dir.

Karıştırmasız otoklav liçi için 150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C ve 250 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklık değeri seçilmiştir. Bu farklı sıcaklık değerlerinin herbiri için 30, 60, 90, 120 dakika şeklinde 4 farklı ısıtma süresi seçilmiştir. Isıtma süresine, belirlenen sıcaklık değerine ulaşılan kadar olan süre dahil edilmemiştir.

#### 3.3.2.4 Altın ve nikel kaplamalı tutucu kısım için ısıtmalı liç deneyleri

Altın ve nikel kaplama Cu – Zn alaşımının liç işleminde % 63'lük konsantrasyona sahip HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Altın ve nikel kaplama Cu – Zn alaşımı tutucu kısım, kırılmak suretiyle küçük parçalara ayrılmıştır ve 5'er gramlık tartılarak 4 adet balona konulmuştur. Daha sonra üzerine % 63'lük nitrik asit çözeltisi ilave edilmiştir. İlave edilen çözeltiler için, nitrik asitten 5 ml, 10 ml ve 15 ml alınarak saf su ile 20 ml'ye seyreltilmiştir. Elde edilen bu çözeltiler dışında % 63'lük nitrik asitten 20 ml alınarak dördüncü balona konulmuş olan numune üzerine ilave edilmiştir. Bu şekilde terkibedilen balonlara refluks sistemi Şekil 3.18'de gösterildiği gibi bağlanıp ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş ve 10 saat boyunca geri akışlı kaynatılmıştır. Süreç sonunda elde edilen karışımlar, seramik vakumlu filtre ile süzülmüştür. Bu liç deneyine ait sabit parametreler, Çizelge 3.8'de verilmiştir.



**Şekil 3.17:** Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı tutucu kısmın liç deneylerinin yapıldığı refluks sistemi.

**Çizelge 3.8:** Tutucu kısmın farklı konsantrasyonda yapılan liç deneylerine ait sabit parametreleri.

Sabit Parametreler	Değer
Başlangıç Alaşım Miktarı	5 g
Sıcaklık	83 °C
Liç Süresi	10 saat



Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı tutucu kısmın liç edilmesine yönelik süre faktörü değerlendirilmiş olup, % 63'lük 20 ml nitrik asitle 6, 8, 10, 12 ve 18 saatlik sürelerde muamele edilmiştir. Sürenin etkisinin değerlendirildiği deneyler için sabit parametreler Çizelge 3.9'da belirtilmiştir. Belirlenen süreler sonunda elde edilen karışımlar, Şekil 3.19'da gösterilen vakumlu seramik filtre ile süzülmüştür.



**Şekil 3.18:** Süzme işlemleri için kullanılan vakumlu seramik filtre.

**Çizelge 3.9:** Tutucu kısmın farklı sürelerde yapılan liç deneylerine ait sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Başlangıç Alaşım Miktarı	5 g
Sıcaklık	83 °C
Asit Konsantrasyonu	15,5 M

### 3.3.2. Hidroksit çöktürme ve dehidratasyon deneyleri

#### 3.3.2.1. Ni(OH)<sub>2</sub> ve Ti(OH)<sub>4</sub> çöktürme ve dehidratasyon deneyleri

Ni – Ti alaşımı eğeleri liç işlemine alındıktan sonra çözelti, çözünmeyen kısımdan süzülerek ayrılmıştır. Çözelti içerisindeki titanyum ve nikel iyonları farklı pH derecelerinde kostik soda (NaOH) ile hidroksit olarak çöktürülmüş ve fırın ortamında serbest su ile kristal suyun tamamı uçurularak metal oksit formuna dönüştürülmüşlerdir. Ti(OH)<sub>4</sub> için dehidratasyon 10 °C / dk ısıtma hızı ile 300 °C'de 2 saat bekletilerek yapılmıştır. Ni(OH)<sub>2</sub> için ise dehidratasyon 600 °C'de yapılarak kalıntı sülfatların da desülfürizasyon yolu ile temizlenmesi sağlanmıştır. Hidroksit çöktürme ve dehidratasyon deneylerine ait sabit parametreler Çizelge 3.10 ve Çizelge

3.11 'de verilmiştir. Çöktürme düzeneği Şekil 3.20'de gösterilmiştir. Dehidratasyon için hidroksit malzemeler alümina kayıkçıklara konularak fırına verilmiştir.



**Şekil 3.19:** Hidroksit çöktürme deneylerinin yapıldığı manyetik karıştırıcı ve pH metre düzeneği.

**Çizelge 3.10:** Ni ve Ti içeren çözeltiden metal hidroksit çöktürme deneylerine ait sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Çöktürme Ajanı	NaOH (1 M)
Çözelti İlk pH Değeri	-0,221
Sıcaklık	25 °C
Karıştırma Hızı	400 devir / dakika
Ti(OH) <sub>4</sub> Etkin Çökme pH Değeri	≥1
Ni(OH) <sub>2</sub> Etkin Çökme pH Değeri	~10

**Çizelge 3.11:** Ni ve Ti içeren çözeltiden çöktürülen Ni(OH)<sub>2</sub> ve Ti(OH)<sub>4</sub> için dehidratasyon deneylerine ait sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Isıtma Hızı	10 °C / dakika
Ti(OH) <sub>4</sub> İçin Dehidratasyon Sıcaklığı	300 °C
Ni(OH) <sub>2</sub> İçin Dehidratasyon Sıcaklığı	600 °C
Dehidratasyon Süresi	2 saat

### 3.2.2.2. Tutucu kısmın liç çözeltisinden metal hidroksit çöktürme ve dehidratasyon deneyleri

Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı kısım nitrik asitte çözülerek elde edilen deneylerden, bakır, nikel ve çinko iyonlarını içeren nitrat çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözelti, kostik soda (NaOH) kullanılarak sırası ile bakır, nikel ve çinkonun hidroksit olarak çökme pH değerlerine getirilerek çözeltideki bakır, nikel ve çinko iyonları çöktürülmüştür. Bu deneylere ait sabit parametreler, Çizelge 3.12’de verilmiştir.

**Çizelge 3.12:**  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  iyonları içeren stok nitrat çözeltisinden metal hidroksit çöktürme deneylerine ait sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Çöktürme Ajanı	NaOH (1 M)
Çözelti İlk pH Değeri	0,8
Sıcaklık	25 °C
Karıştırma Hızı	400 devir / dakika
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ Etkin Çökme pH Değeri	~8
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ Etkin Çökme pH Değeri	~10
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ Etkin Çökme pH Değeri	~10

Nikel ve titanyum içeren çözeltiden çöktürülen hidroksitlere yapıldığı gibi, nitrat çözeltisinden çöktürülen bakır (II) hidroksit, nikel hidroksit ve çinko hidroksit dehidratasyona tabi tutulmuştur. Hidroksit haldeki malzemeler alümina kayıkçıklara konularak fırına verilmiştir. Çöktürülen hidroksitlerin dehidratasyonuna ilişkin parametreler Çizelge 3.13’te belirtilmiştir.

**Çizelge 3.13:** Cu – Zn alaşımının çözüldüğü nitrat çözeltisinden çöktürülen  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ve  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  için dehidratasyon deneylerine ait sabit parametreler.

Sabit Parametreler	Değer
Isıtma Hızı	10 °C / dakika
Dehidratasyon Sıcaklığı	600 °C
Dehidratasyon Süresi	2 saat



## 4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

### 4.1. Liç Deneylerine Ait Deneç Sonuçları

#### 4.1.1. Oda sıcaklığında yapılan ve ısıtılarak yapılan liç deneylerinin sonuçları

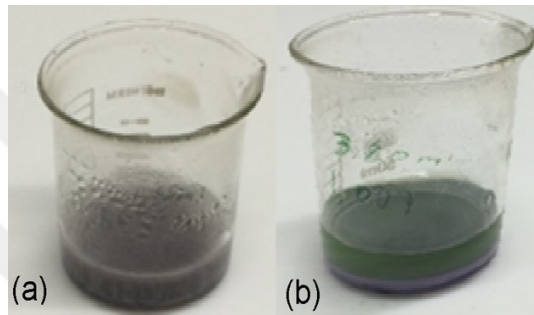
Oda sıcaklığında yapılan liç deneylerinde, Ni – Ti alaşımı eğelerin liç işlemin için HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> mineral asit ile 0,5 M ve 5 M lık çözeltiler hazırlanmıştır. Bu eğeler, hazırlanan asit çözeltilerinde beş gün süre ile bekletilerek asitlerin çözme etkinliği değerlendirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar neticesinde oda sıcaklığında 5 M'lık sülfürik asidin en yüksek çözme etkinliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Çözünme veriminin artırılması için oda sıcaklığında 5 M'lık mineral asitleri ile yapılan liç işlemleri, 120 °C'de reflüks sisteminde kaynatılarak tekrar edilmiştir. Derişik asit ortamında da Ni – Ti alaşımı eğeler, çözünmeye direnç göstermiştir. Yapılan bu çalışmalara ait çözünme verimleri, Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1:** Mineral asitlerinde Ni – Ti eğelerin çözünme verimleri.

Liç Şartları	Çözünme Verimi (% Ağırlıkça)
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25 °C, 5 gün)	0,65
0,5 M HCl (25 °C, 5 gün)	0,3
0,5 M HNO <sub>3</sub> (25 °C, 5 gün)	0,05
5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25 °C, 5 gün)	8,4
5 M HCl (25 °C, 5 gün)	4,3
5 M HNO <sub>3</sub> (25 °C, 5 gün)	1,0
5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (120 °C, 5 gün)	14,8
5 M HCl (120 °C, 5 gün)	8,6
5 M HNO <sub>3</sub> (120 °C, 5 gün)	2,1

#### 4.1.2. Asitte pişirme tekniği ile yapılan liç deney sonuçları

Asitte pişirme tekniğinde, Ni – Ti alaşımı eğeler, 1 gramlık numuneler halinde hazırlanıp % 98’lik sülfürik asitte 200 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile bekletilmiştir. Sıcak halde fırın ortamından çıkarılan Ni – Ti eğe / sülfürik asit içeren ortama toplamda 1 ml olacak şekilde damla damla su ilavesi yapılmış ve Şekil 4.1 ‘de gösterildiği üzere hızlı bir çözünme gerçekleştirilmiştir. Birkaç damla su eklendikten 2 saat sonra çözünme reaksiyonun da Şekil 4.1’de gösterildiği gibi çökeltme stabil bir hal alması ile çözeltiler 10 ml’ye seyreltilmiştir. Çözeltiler, bir gün bekletildikten sonra süzülüş, çökelti, çözelti ve çözünmeden kalan numune analiz edilmiştir.

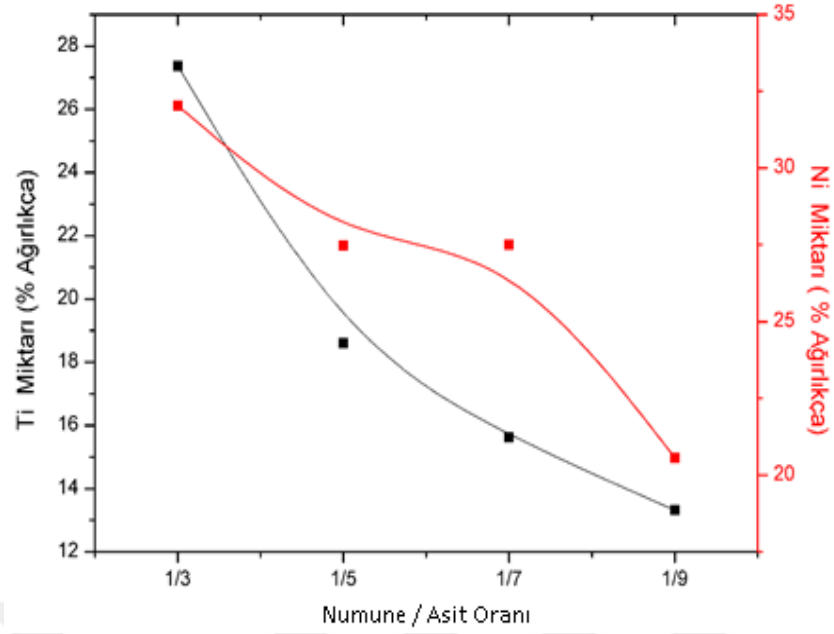


**Şekil 4.1:** Asitte pişirme sonrası çözünme reaksiyonu (a) ve bir gün dinlendirme sonrasında berraklaşan çözelti (b).

50 ml’lik beherlerde yapılan asitte pişirme deneylerinde, parametre olarak; numune / asit oranı, sıcaklık, çözüdürme süresi ve asit konsantrasyonu belirlenmiştir. Asitte pişirmede etkiliği artırmak için belirlenen 1/3, 1/5, 1/7, 1/9 numune / asit oranlarında çözünmeden kalan Ni – Ti eğeler yıkanıp kurutularak tartılmış ve çözünme verimleri Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Alaşımdaki metallerin çözelti içindeki oranları da Şekil 4.2’de verilmiştir.

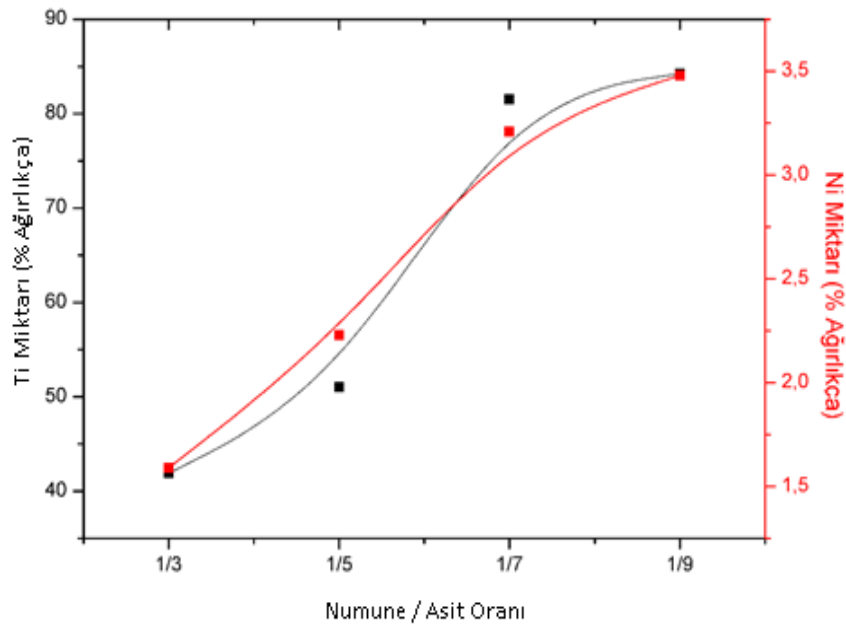
**Çizelge 4.2:** Asitte pişirme deneyinde numune / asit oranı ve alaşımanın çözünme verimi ilişkisi.

Numune / Asit Oranı	Çözünme Verimi (% kütle)
1/3	35,4
1/5	40,5
1/7	58,8
1/9	60,1

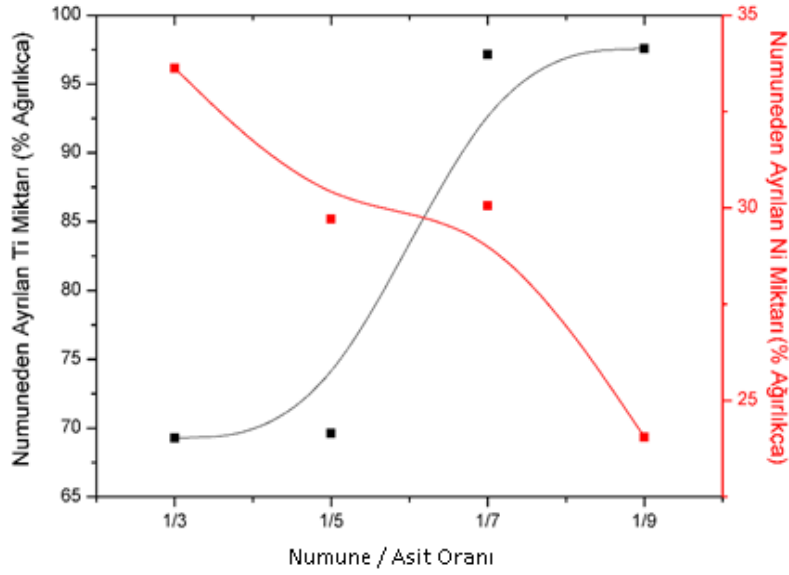


**Şekil 4.2:** Çözelti fazındaki metal miktarının numune / asit oranı ile ilişkisi.

Aynı hacimde artan asit miktarına karşılık, çökeltme miktarı da çözeltideki sülfat yoğunluğu ile birlikte artış göstermiştir. Bu artış miktarı, Şekil 4.3'te hem nikel hem de titanyum için grafik halinde verilmiştir. Çökelti için tam bir çözündürme, çökeltinin çözelti içerisinde ısıtılması ile sağlanabilmiştir. Numuneden çözelti ve çökelti fazına geçen toplam metal miktarı Şekil 4.4'teki grafikte incelendiğinde titanyumun ege bünyesinden daha fazla ayrıldığı görülmektedir.



**Şekil 4.3:** Çökeltideki metal miktarı ile numune / asit oranı ilişkisi.



**Şekil 4.4:** Numune / asit oranı ile Ni – Ti alaşım numuneden çözelti ve çökeltiye geçen toplam metal miktarı.

Şekil 4.3'te görüldüğü üzere çökeltiye geçen nikel ve titanyum iyon miktarı artmasına rağmen Şekil 4.4'te görüldüğü üzere asit oranı arttıkça numuneden çözeltiye ve çökeltiye geçen toplam nikel miktarı azalmıştır. Buna karşılık, asit miktarındaki artış, Çizelge 4.2'de belirtildiği gibi alaşımın çözünürlüğünde bir artış meydana getirmiş ancak bu çözünme nikel ve titanyum için tam seçici bir çözünme olmamıştır.

Asitte pişirme deneylerinden elde edilen çözelti ve çökelti fazlarından nikel ve titanyum için yeterli ayrışmayı sağlamak adına çözünmeyen alaşım, çözelti ve çökelti karışımı ısıtılarak Şekil 4.5'te gösterilen tek fazlı “black liqueur” olarak isimlendirilen nikel ve titanyum içerikli çözelti oluşturulmuştur. Bu çözülden çözünmeyen alaşım, katı sıvı ayırımı ile ayrılarak çözelti çöktürme yolu ile nikel ve titanyumun kazanılması için stoklanmış ve çöktürme deneylerinde değerlendirilmiştir.



**Şekil 4.5:** İkincil ısıtma sonucu elde edilen nikel ve titanyum içerikli çözelti.



#### 4.1.3. Karıştırmasız otoklav ile yapılan liç deney sonuçları

Asitte pişirme tekniğinden başka Ni – Ti eğerler için basınç altında liç denenmiştir ve olumlu sonuç vermiştir. Liç işlem parametreleri molarite, sıcaklık ve zaman olarak belirlenmiştir. Liç işleminin olabilecek asgari sıcaklık, asit kullanımı ve ısıtma süresinde gerçekleşmesi sağlanmıştır.

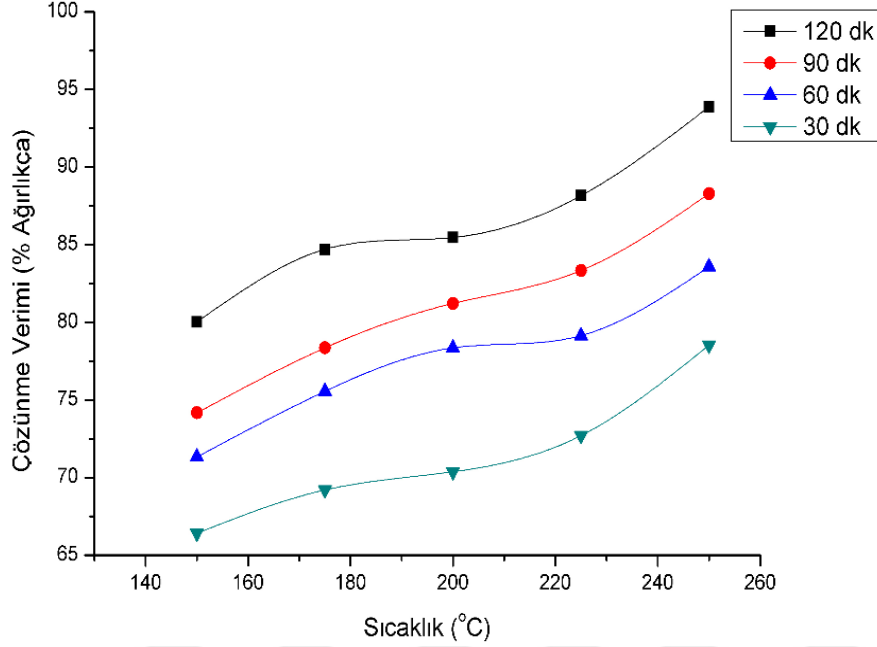
Asitte pişirmede açık fırın ortamında asidin buharlaşma ile kaybindan ötürü sıcaklık değiştirilememiş ancak otoklav ile yapılan işlemlerde sıcaklık 250 dereceye kadar artırılmıştır. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıkta yapılan liç işlemlerinin, Şekil 3.7’de gösterilen otoklavın teflon kısmının deforme olmasına sebep olabileceğinden daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Bu çözündürme sonucunda titanyumun sülfatlı bileşiklerinin olduğu süreçlerde karşılaşılan “black liqueur” olarak isimlendirilen nikel ve titanyum içerikli çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti, Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



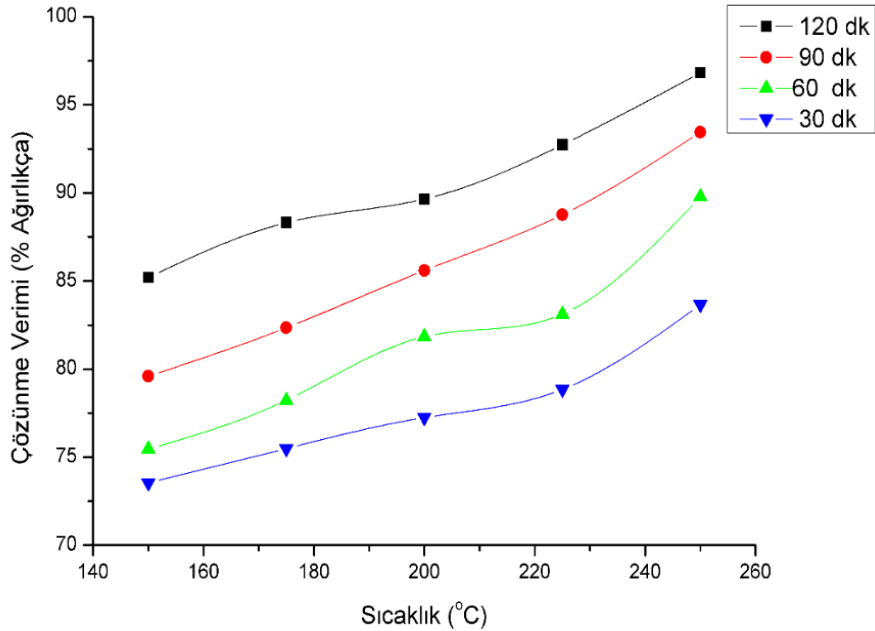
**Şekil 4.6:** Karıştırmasız otoklav liçi ile elde edilen “black liqueur” olarak isimlendirilen nikel ve titanyum içerikli çözelti.

Otoklav ile yapılan liç deneylerinde otoklavın sıcak iken açılıp su eklenmesi gibi bir durum söz konusu olmayıp 1/3 ve 1/5 şeklinde belirlenen numune / asit oranları ile başlanıp tam çözünmenin sağlandığı koşullar aranmıştır. Asit, teflon kaba ilave edilmeden önce 10 ml ve 20 ml şeklinde seyreltilerek asit miktarı ile birlikte çözelti konsantrasyonunun etkisi de gözlenmiştir. Numune miktarı asitte pişirme deneylerinde olduğu gibi 1 gram seçilmiştir.

Şekil 4.7’de verilen grafikte görüldüğü üzere sıcaklık ve ısıtma süresi Ni – Ti eğerlerin çözündürülmesinde etkin bir rol oynamıştır. Artan sıcaklık ve süre, çözünme verimini artırmıştır. Ancak Şekil 4.8’de asit miktarı sabit tutulup asit konsantrasyonu artırıldığında, tüm sıcaklık değerleri için çözünme verimi artmıştır.

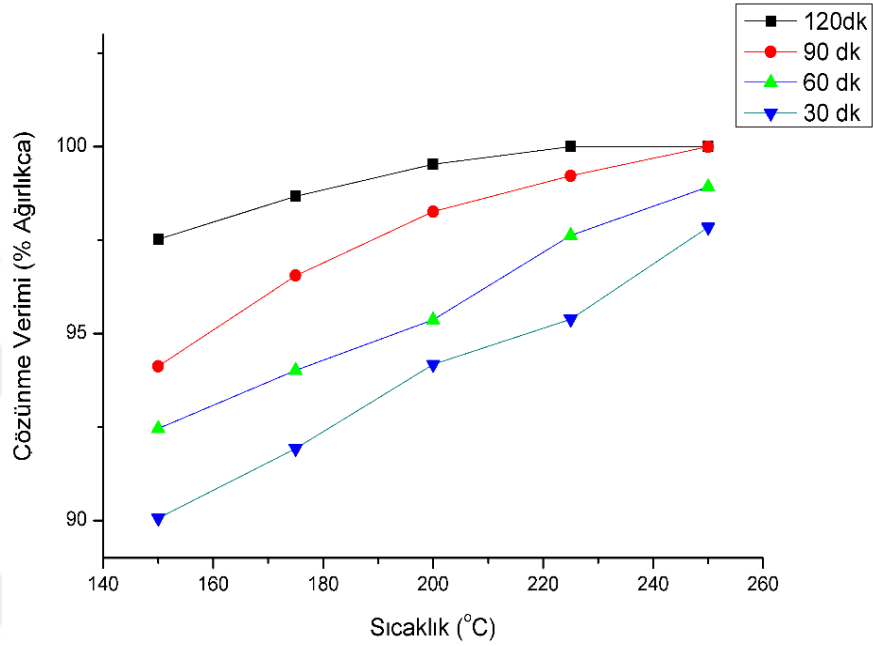


Şekil 4.7: Numune / asit oranı 1/3 olan 20 ml asit çözeltisinde otoklavda yapılan çözündürme verimleri ve sıcaklık – süre ilişkisi.



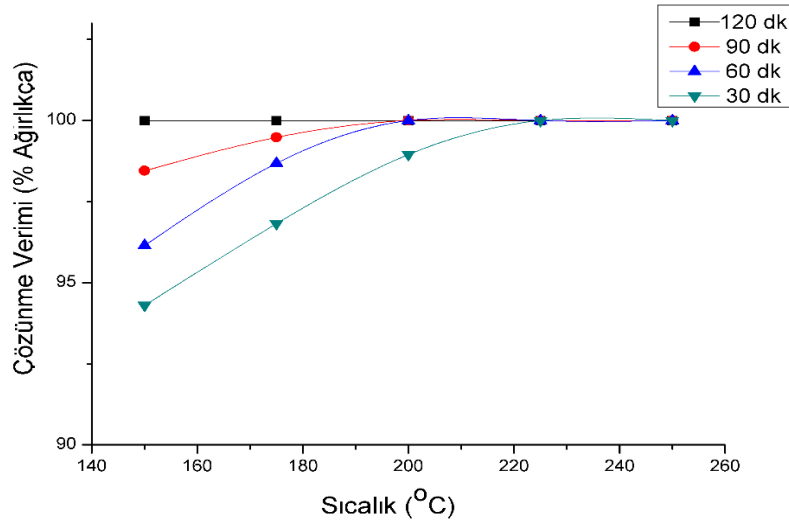
Şekil 4.8: Numune / asit oranı 1/3 olan 10 ml asit çözeltisinde otoklavda yapılan çözündürme verimleri ve sıcaklık – süre ilişkisi.

Asit miktarı artırılarak otoklavlı liç işleminde tam çözünme, 1/5; numune / asit oranında sağlanabilmiştir. Artan süre ve sıcaklığa bağlı olarak, çözünme verimi, 1/3; numune/asit oranından daha farklı bir davranış sergilemiştir. Bu konsantrasyon değerinde, sıcaklık süreden daha etkin hale gelmektedir. Şekil 4.9'daki grafikte, 1/5; numune / asit oranında, 20 ml hacimde, 120 dakikada ve 225 °C'de tam çözünme için yeterli olmuştur.



**Şekil 4.9:** Numune / asit oranı 1/5 olan 20 ml asit çözeltisinde otoklavda yapılan çözündürme verimleri ve sıcaklık – süre ilişkisi.

Asit konsantrasyonu, 1/5; numune / asit oranında 10 ml'lik hacimde daha etkin bir çözünme verimi elde edilmiştir. 20 ml hacimde 120 dakikada 225 °C sıcaklıktan daha aşağı bir sıcaklıkta elde edilemeyen tam çözünme, 10 ml hacimde 225 °C sıcaklıkta 30 dakikada elde edilmiştir. Farklı süreler ve sıcaklık değerleri için 10 ml hacimde elde edilen otoklav liçi için çözünme verimleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Her iki konsantrasyon değeri için bir kinetik etkinlik, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'daki grafiklerde görülebilmektedir. Süre açısından değerlendirildiğinde 10 ml çözelti hacminde 150 °C sıcaklıkta 2 saatlik bir sürede, belirtilen otoklav şartlarında tam çözünmeyi verebilecek etkinliğe ulaşılmıştır. 150 °C sıcaklık değeri için, 10 ml hacimde liç süresinin 4 kat artırılarak elde edilen tam liç verimi, sıcaklık 75 °C artırılarak 30 dakikalık süre zarfında da elde edilebilmektedir. Sonuç olarak sıcaklığın ısıtma süresinden daha fazla etkin olduğu gözlenmiştir.

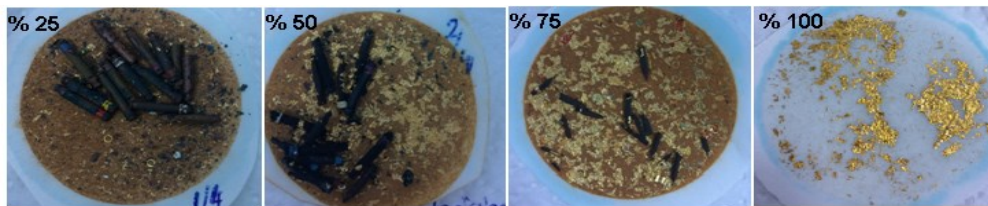


**Şekil 4.10:** Numune / asit oranı 1/5 olan 10 ml asit çözeltisinde otoklavda yapılan çözüldürme verimleri ve sıcaklık – süre ilişkisi.

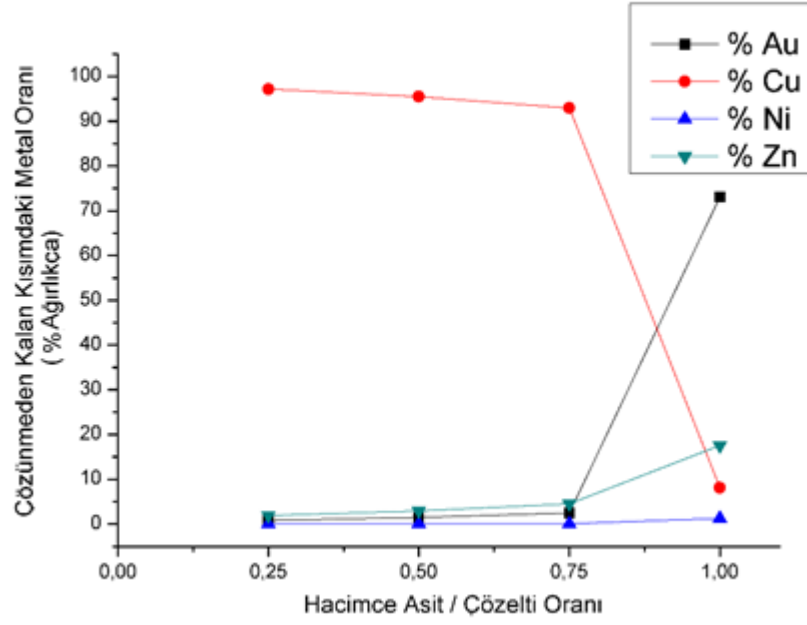
#### 4.1.4. Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımının ısıtmalı liç deney sonuçları

Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn (pirinç) alaşımı tutucu kısım % 63'lük nitrik asit ile kaynatılarak liç edilmiştir. Buradaki liç işleminin temel sebebi, altın kaplamayı pirinç alaşımından ayırarak altını kazanmaktır. Liç işlemi sonucu elde edilen bakır ve çinko ile az miktarda nikel içeren çözelti, bu metallerin kazanımı için stoklanmıştır.

Altın ve nikel kaplama tutucu kısımların liç işlemi, reflüks sisteminin bağlandığı altı düz şilifli balonlar içerisinde yapılmıştır. Balonlar içerisine tartılan 5 gram numune üzerine belirlenen asit miktarları ilave edilip seyreltilmiştir. Tutucu kısmın nitrik asit ile liç işlemi sonunda çözünmeden kalan metal artıkları ve ayrılan altın kaplama kısım Şekil 4.11'de verilmiştir. Cu – Zn alaşımı esas kısım, hacimce asit / çözelti oranı % 100 olan şartlarda büyük oranda altın kaplamadan ayrılarak çözülmüştür. Şekil 4.11'deki hacimce asit / çözelti oranı % 100 olan şartlarda altın parlaklığı çok net bir şekilde kendini göstermektedir. Yapılan XRF analizlerinde çözünmeden kalan (ya da çöken) metallerin metal bileşimine ait grafik ise Şekil 4.11'i doğrular nitelikte olup Şekil 4.12'de verilmiştir.



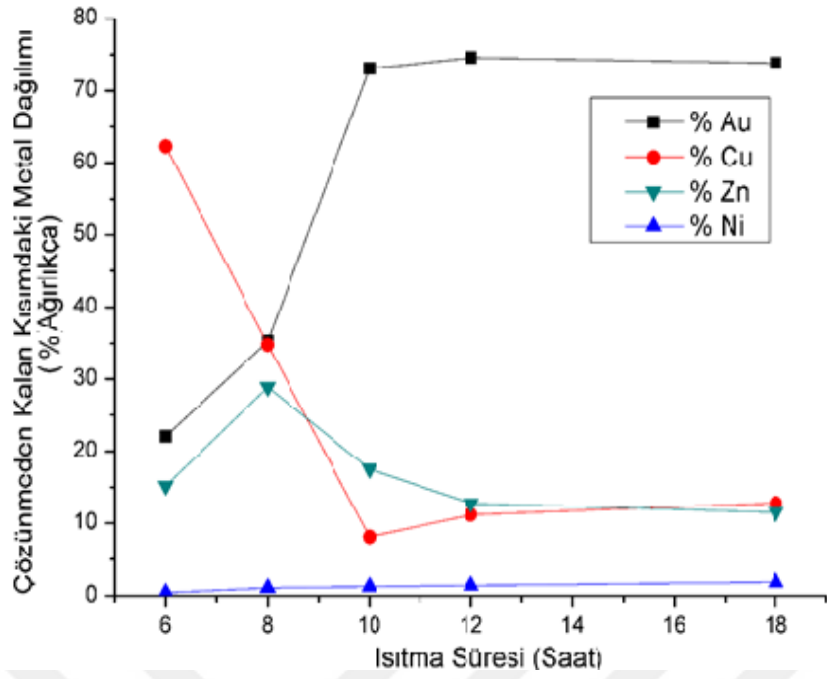
**Şekil 4.11:** Tutucu kısmın nitrik asit ile liç işleminde çözünmeden kalan kısımları (hacimce asit / çözelti oranında).



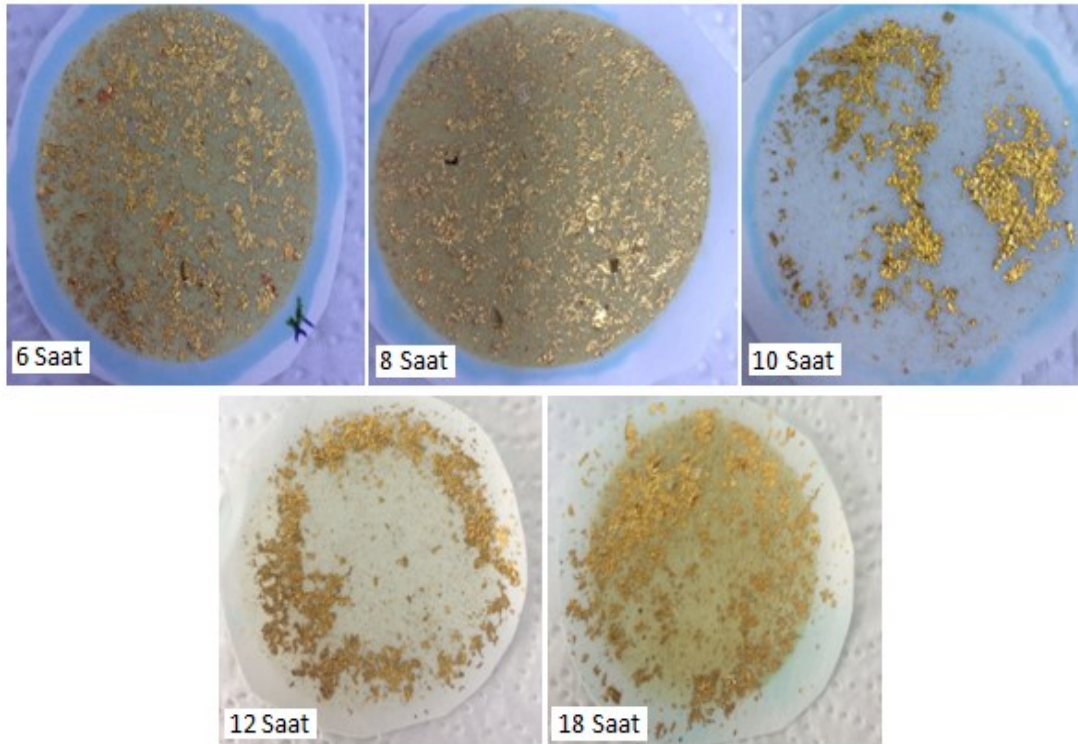
**Şekil 4.12:** Tutucu kısmın nitrik asit ile liç işleminde çözünmeden kalan kısımdaki metallerin ağırlıkça yüzde dağılımı (hacimce asit / çözelti oranında).

Tamamı % 63'lük nitrik asit olan balon içerisinde, 83 °C sıcaklıkta ve 10 saat süre ile ısıtma yapılan şartlarda çözünmeden kalan kısımda, altın oranı en fazladır. Bakırın çözünme miktarındaki artış, çözünmeden kalan kısımdaki altın oranının ve etrafı bakırca sarılmış nikel ve çinko oranının da artmasına sebebiyet vermiştir.

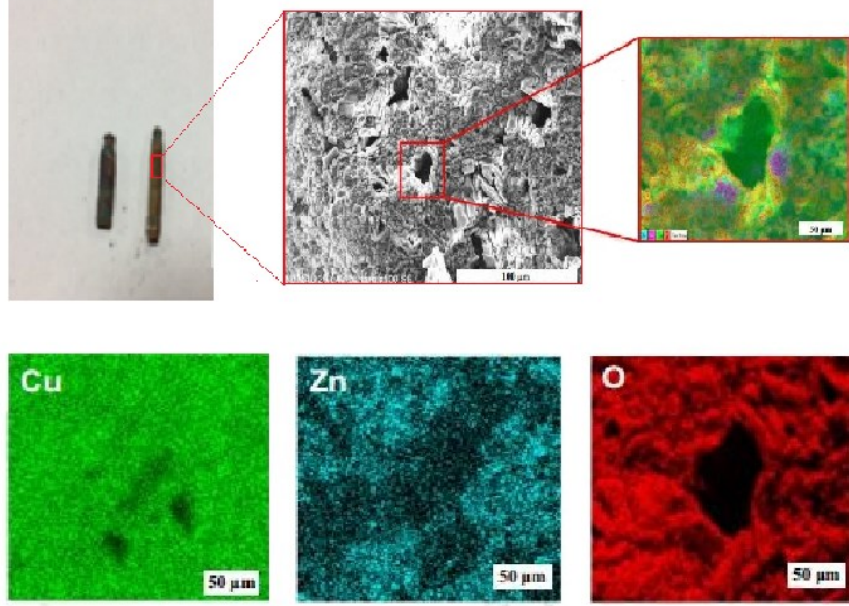
Tutucu kısmın liç işlemlerinde, ısıtma süresi de incelenmiş olup süre ile birlikte çözünmeden kalan ya da çöken madde XRF ile analiz edilmiştir. İçeriğindeki metallerin dağılımı Şekil 4.13'te, analiz edilen kalan kısımlara ilişkin resimler ise Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Isıtma süresi olarak 12 saat, çözünmeden kalan azami altın oranı için en uygun süre olarak belirlenmiştir. 12 saat olarak belirlenen sürenin altında yapılan ısıtmalarda ana bileşeni oluşturan bakır ve çinko açısından yeterli çözünmenin meydana gelmediği, daha fazla sürede ısıtmada ise belirtilen şartlarda 20 ml hacimde altın oranında kayda değer artış olmadığı görülmüştür. 6 saatlik ısıtma sonunda çözünmeden kalan Cu – Zn esaslı alaşımın SEM ve EDX görüntüleri alındığında yüzeyde asidin aşındırdığı noktalarda çinkoca fakirleşme görülmüştür. Şekil 4.15'te de görüldüğü gibi asit çinkoca zengin bölgelerde oyuk oluşumuna sebep olmuştur. Şekil 4.12'de çözünmeden kalan kısımda, çinkonun sonradan artmasının sebebi, çinkonun asidin ulaşamadığı bakır ile çevrili noktalarda olmasından kaynaklı olabilir.



**Şekil 4.13:** Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı kısmın nitrik asitte ısıtma süresi ile çözünmeden kalan kısımdaki metal oranı.



**Şekil 4.14:** Altın ve nikel kaplamalı Cu – Zn alaşımı kısmın nitrik asitte ısıtma süresine göre çözünmeden kalan kısımlar.

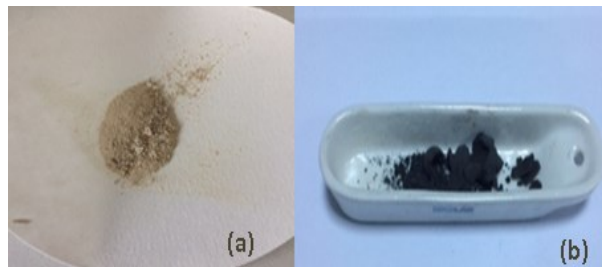


**Şekil 4.15:** 6 saatlik ısıtma sonrası çözünmeden kalan malzeme yüzeyinde oyuk kısımlarında görülen çinkonun fakirleştiğini gösteren Cu ve Zn haritası.

## 4.2. Hidroksit Çöktürme ve Dehidratasyon Deneylerine Ait Deney Sonuçları

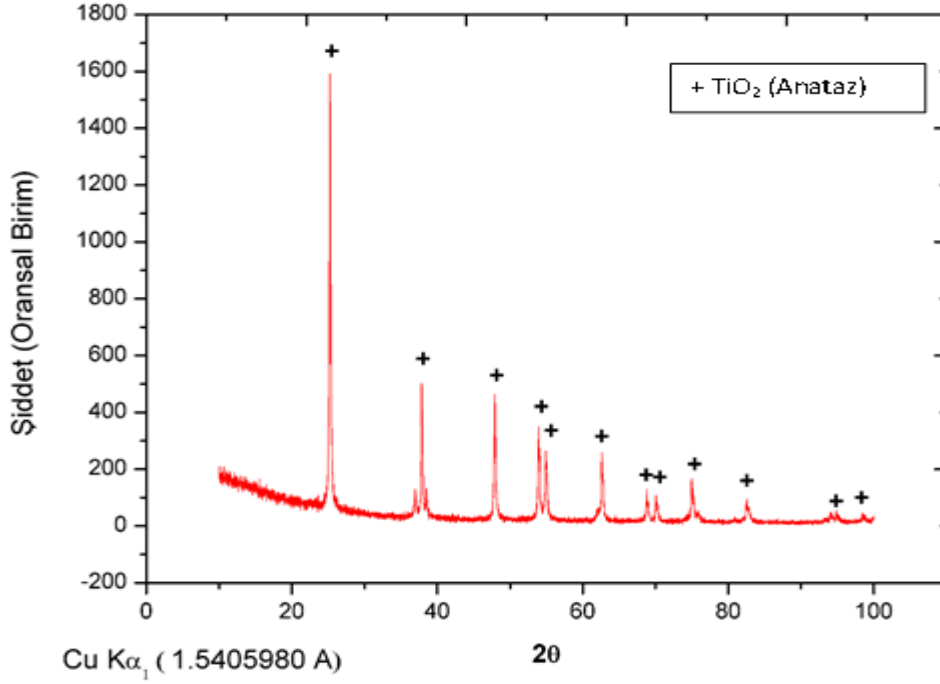
### 4.2.1. Ni(OH)<sub>2</sub> ve Ti(OH)<sub>4</sub> çöktürme ve dehidratasyon deney sonuçları

Ni – Ti alaşımı döner diş eğelerinden elde edilen nikel ve titanyum içerikli “black liqueur” çözeltisi, 1M olarak hazırlanan NaOH çözeltisi ile pH metre kontrolünde çöktürme işlemi yapılmıştır. Nikel ve titanyum içeren çözelti, pH değeri 1 değerinin biraz üzerine (pH~2) çıkılarak titanyum iyonları Ti(OH)<sub>4</sub> olarak çöktürülmüştür. Ti(OH)<sub>4</sub> çökeltisi, 300 °C’de 2 saat ısıtılarak su molekülleri yapıdan uzaklaştırılmış ve TiO<sub>2</sub> elde edilmiştir. Nikel ve titanyum içerikli çözeltiden, titanyum iyonları çöktürüldükten sonra çözeltinin pH değeri 10 olacak şekilde ayarlanarak nikel iyonları, Ni(OH)<sub>2</sub> olarak çöktürülmüş ve 600 °C’de dehidratasyon ile su molekülleri, yapıdan uzaklaştırılmıştır. Dehidratasyon sonucu elde edilen toz haldeki TiO<sub>2</sub> (anatas) ile NiO Şekil 4.16’da verilmiştir.

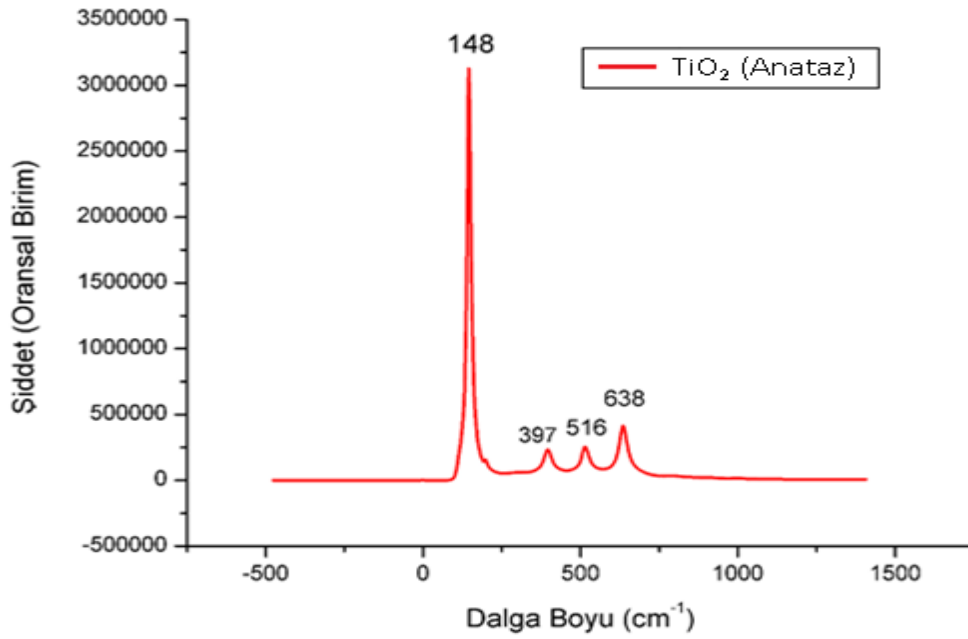


**Şekil 4.16:** Dehidratasyon ile elde edilen TiO<sub>2</sub> (anatas)(a) ve NiO tozu (b).

Dehidratasyon sonucu elde edilen  $\text{TiO}_2$ 'ye ait XRD pateni Şekil 4.17'de, Raman spektroskopisi ise Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Raman spektroskopisi ile elde edilen pikler, Şekil 4.19'da verilen anatase fazındaki Degussa P – 25 isimli referans  $\text{TiO}_2$  ile eşleşmektedir. Elde edilen siyah renkli tozun XRD analizi yapılarak NiO olduğu tespit edilmiş ve XRD pateni Şekil 4.20'de verilmiştir.

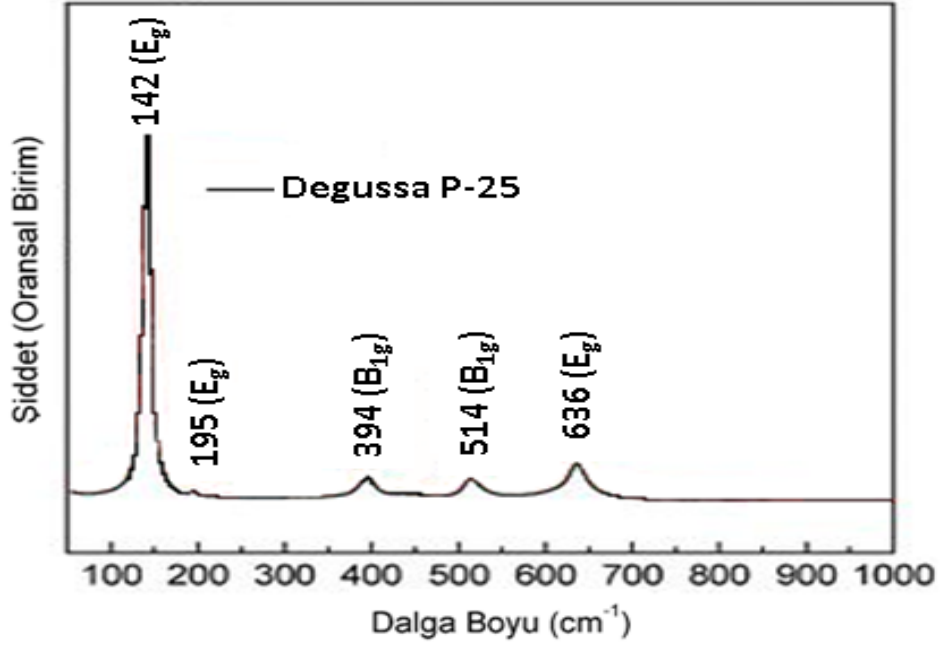


Şekil 4.17: Dehidratasyon ile elde edilen  $\text{TiO}_2$  (anatase) yapısının XRD pateni.

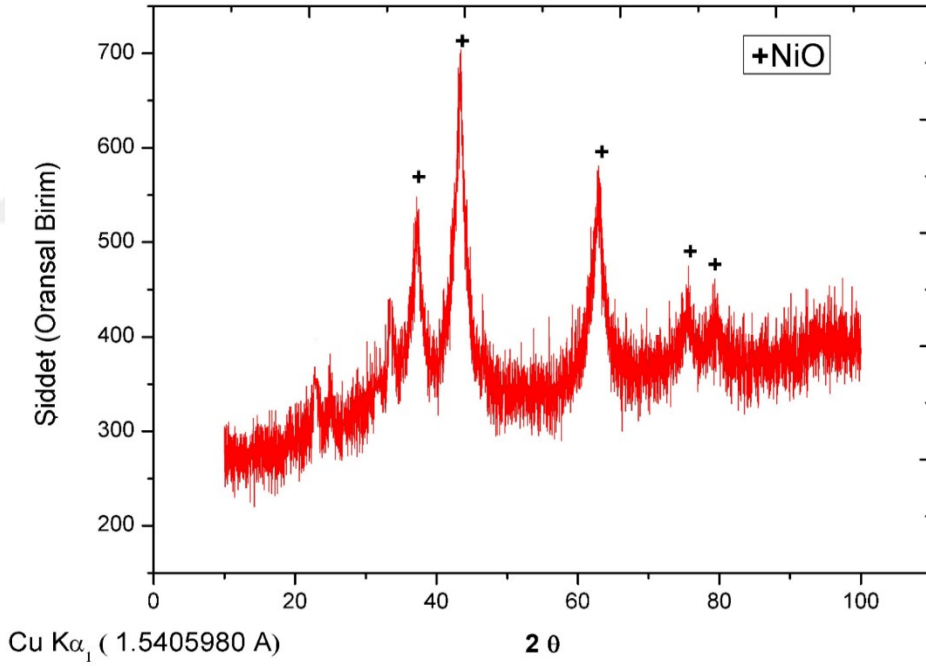


Şekil 4.18: Dehidratasyon ile elde edilen  $\text{TiO}_2$  (anatase) yapısının Raman spektroskopisi.





Şekil 4.19: Degussa P – 25 referans TiO<sub>2</sub> Raman spektroskopisi [59].

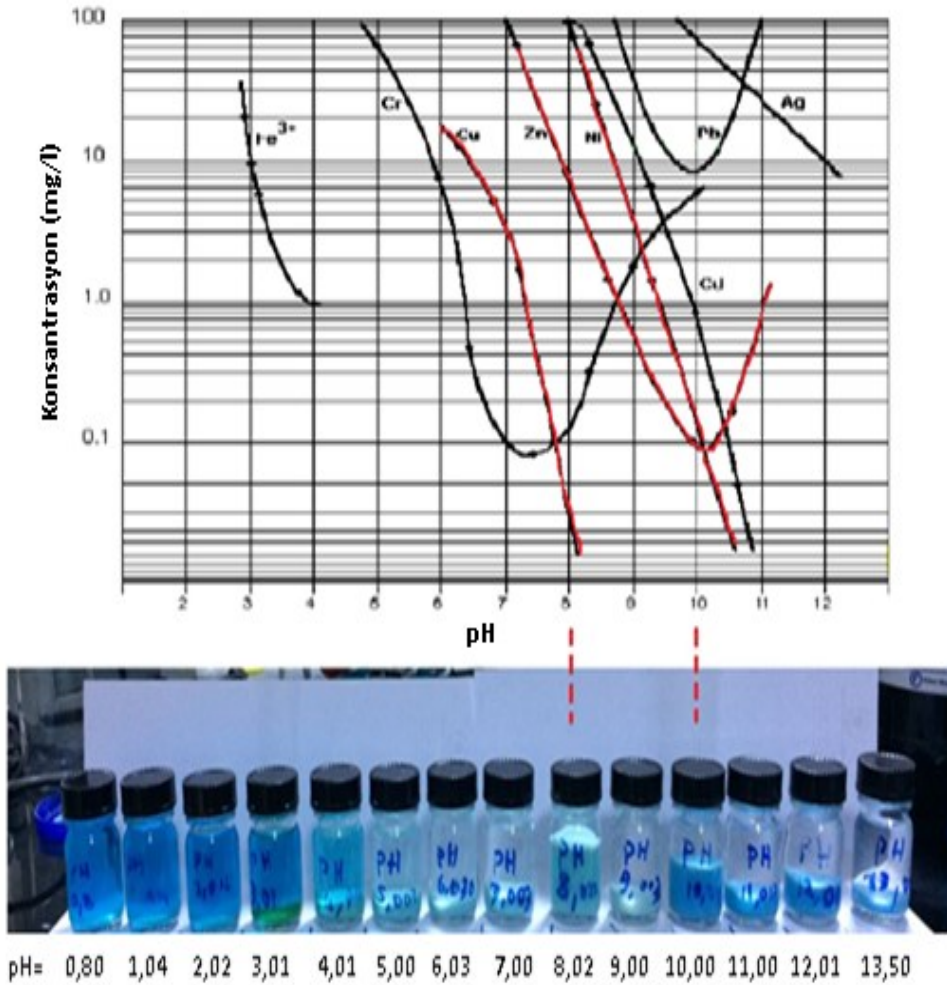


Şekil 4.20: Dehidratasyon ile elde edilen NiO yapısının XRD paterni.

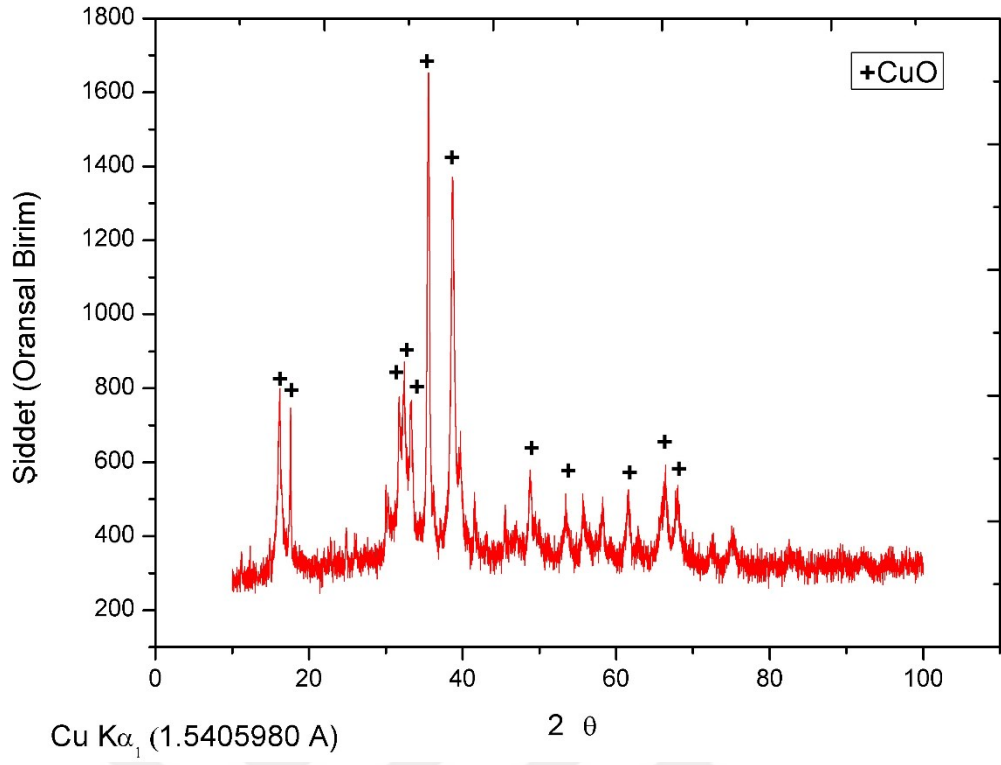
#### 4.2.2. Tutucu kısmın liç çözeltisinden metal hidroksit çöktürme ve dehidratasyon deney sonuçları

Altın ve nikel kaplamalı tutucu, % 63'lük nitrik asit ile ısıtılarak liç edildikten sonra çözünmeden kalan ve altın içeriği yüksek olan kısım, katı / sıvı ayırımına tabi tutulmuştur. Katı / sıvı ayırımından sonra, bakır, çinko ve nikel içeren çözelti 1 M olarak hazırlanan NaOH çözeltisi ile pH metre kontrolünde, ilk çözelti pH değeri

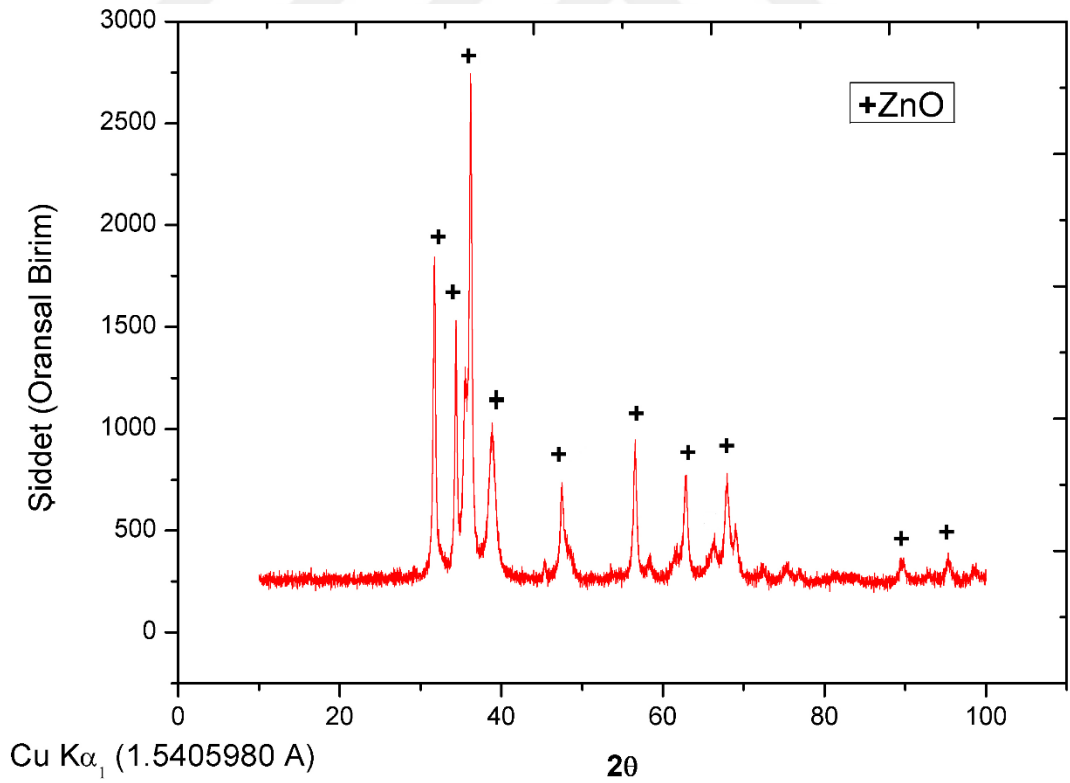
olan 0,8'den başlanarak titre edilmiş ve her metalin hidroksit olarak çöktüğü pH değerine Şekil 4.21'de gösterildiği gibi ulaşılmıştır. Sırası ile pH 8 değerinde  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ve pH 10 değerinde  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ile  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  çöktürülmüştür. Çöktürme sonrasında her bir çökme pH değerinde çökelti ve çözelti için katı / sıvı ayrımı yapılmıştır. Hidroksit olarak elde edilen çözülden ayrılmış çökeltiler ayrı ayrı alümina kayıkçıklara alınıp dehidratasyon ile  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  yapıları elde edilmiştir. Çöktürme deneylerinde pH 10 değeri civarında nikel ve çinko hidroksit olarak çöktüğünden  $\text{ZnO}$  ile  $\text{NiO}$  ayrılamamış, ancak pH 10 değerinde çöktürülüp dehidratasyon yapılan  $\text{ZnO}$  tozunun XRD analizinde  $\text{NiO}$  yapısına ait pikler, belirlenememiştir. Çöktürülüp dehidratasyon ile su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırıldığı  $\text{CuO}$  ile  $\text{ZnO}$  yapılarına ait XRD paternleri Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.21: pH değerinin ayarlanması ile hidroksit çöktürme işlemi [60].



Şekil 4.22: Dehidratasyon ile elde edilen CuO tozunun XRD pateni.



Şekil 4.23: Dehidratasyon ile elde edilen ZnO / NiO tozunun XRD pateni



## 5. DENEY SONUÇLARI VE ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda, üretiminde saf başlangıç malzemelerinin seçildiği artı değer bir ürün olan Ni – Ti alaşımının geri kazanımının doğrudan ergitme yolu ile olmasının üründe değer kaybına yol açacağı sonucuna varılmıştır. Bu bağlamda, doğrudan tıbbi atık olarak nitelendirilen bir malzemeye dikkat çekilmiş ve geri kazanımı için dört aşamada sonuç veren çalışır durumda bir süreç üretilmiştir. Alaşımı oluşturan metallerin saf olarak kazanılması ile endüstriyel olarak alternatif ham madde girdilerini de destekleyebilecek ve tekrar geri kazanımı yapılan ürünün üretilmesi durumunda kullanılabilir ürün eldesi yoluna gidilmiştir.

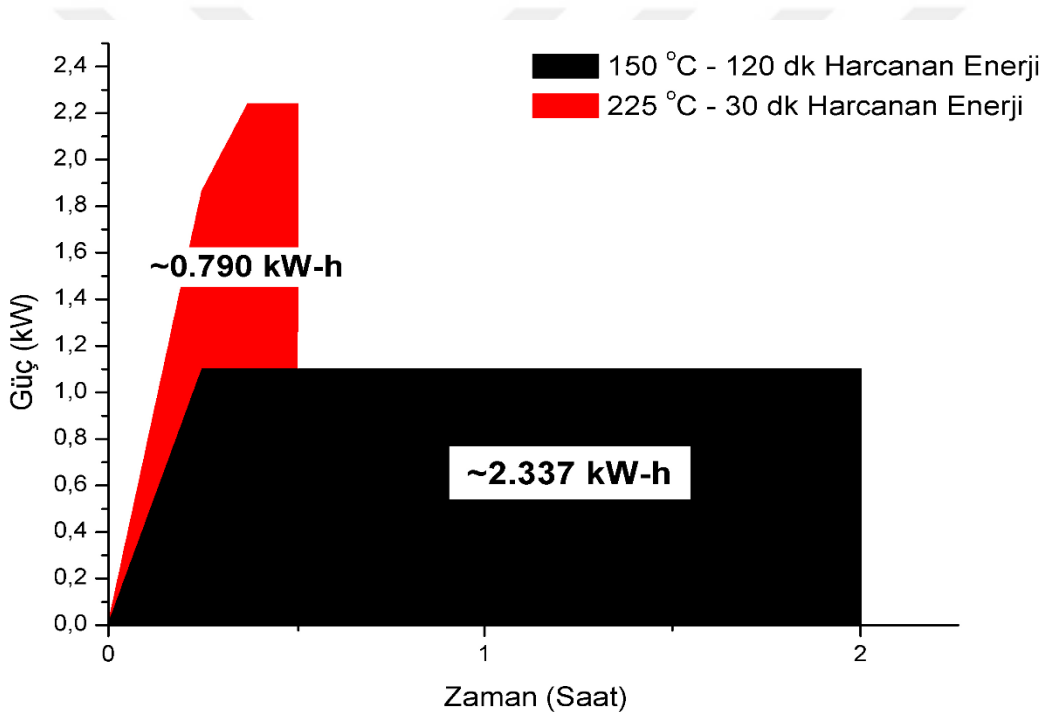
Korozyona dayanıklı bir malzeme olan Ni – Ti esaslı döner diş eğelerinin, oda sıcaklığında yapılan ve ısıtılarak yapılan liç deneylerinde, yaygın olarak kullanılan mineral asitlerinden derişik sülfürik asit çözeltisinde, ısının ve sürenin etkisi ile çözünebileceği sonucuna varılmış, ancak kısa süre içinde ulaşılabilir tam çözünme verimi sağlanamamıştır.

Tam çözünme veriminin sağlanabilmesi ve bunun daha kısa sürede gerçekleşmesi için asitte pişirme ve karıştırmasız otoklav ile liç şeklinde farklı iki liç tekniği denenmiş ve karıştırmasız otoklav ile yapılan liç işlemlerinde başarılı olunmuştur.

Asitte pişirme deneylerinde, 200 °C sıcaklıkta ve 2 saat sürede % 60'tan fazla çözünme verimi mümkün olmamıştır. Bu deneylerde, kullanılan borosilikat laboratuvar gereçlerinin zarar görebileceği ve kullanılan asidin buharlaşarak kaybına sebep olacağı göz önüne alınarak daha yüksek sıcaklık değerlerine çıkılamamıştır.

Karıştırmasız otoklav ile yapılan liç deneylerinde, 1/5; numune / asit oranında ve 10 ml'lik çözelti hacminde, 30 dakikalık süre ve 225 °C sıcaklık değeri tam çözünme için yeterli olmuştur. 10 ml ve 20 ml olarak seçilen çözelti hacim değerleri ile buhar fazına geçen su miktarının çözünme üzerine etkisi belirlenmiştir. 3 M 10 ml olan çözelti ortamındaki çözünme verimlerinin, 2,5 M ve 20 ml olan çözelti ortamındaki çözünme verimlerinden daha düşük olması, buhar fazına geçen su miktarının

çözünmede etkisi olduğu kanaatine varılmıştır. Bu anlamda karıştırmasız otoklav ile yapılan liç deneylerinde, çözünme verimi, sıcaklık ve süre ilişkisinin incelendiği Şekil 4.7 ile Şekil 4.8’de verilen grafiklerde kinetik bir etki görülmekte olup eğrilerin karakterinden sıcaklıkla değişen farklı reaksiyon türlerinin etkin olduğu söylenebilir. Şekil 4.9’daki grafikte sıcaklık ve süre değerleri incelendiğinde tam çözünmenin gerçekleştiği şartlarda enerji sarfiyatı ölçülmüştür. Bunun için 30 dakika - 225 °C ile 120 dakika - 150 °C değerlerinde fırının harcadığı enerji karşılaştırılmıştır. Fırın, belirtilen sıcaklıklarda, yakın güç değerlerinde çalıştığından zaman faktörü daha belirleyici olmuştur. Güç analiz cihazı ile ölçüm sonuçları ile Şekil 5.1’deki grafik meydana getirilmiştir. Bu grafikten 30 dakika 225 °C sıcaklıktaki liç şartlarında daha az enerji harcadığı görülmektedir.



**Şekil 5.1:** 30 dakika – 225 °C ve 120 dakika – 150 °C değerlerinde fırının ısıtma için harcadığı enerji.

Asitte pişirme ile liç tekniği ve karıştırmasız otoklav liçi karşılaştırıldığında, tam çözünme verimi sağlanamasa bile, asitte pişirme tekniği daha maliyetsiz bir süreçtir. Ancak asitte pişirme ile liç sonrasında, faz ayrışması meydana gelmekte nikel ile titanyum, farklı fazlarda yeterince zenginleşmemektedir. Asitte pişirme tekniğinde artan çözünme miktarı ile birlikte nikelin çözünme oranı azalmaktadır. Bu durum artan asit miktarı ile orantılı olduğundan, nikelin alaşım bünyesinde yüksek asit konsantrasyonundan ötürü pasifize olarak çözünme hızının düşmesi ile açıklanabilir.

Tam çözünme olmasa da düşük maliyetli bir liç işlemi olmasına karşın, geri kazanım sürecinin ilerlemesi, nikel ve titanyumun tam anlamı ile ayrılabilmesi için, ikincil bir işlem olarak ısıtma işlemini gerektirmiştir ve sürece ek maliyet getirmiştir.

Çözeltiye alınan nikel ve titanyum, kostik soda ile pH ayarlaması yapılarak hidroksit olarak çöktürülmüştür. Kostik soda (NaOH) ile pH 1 değerinin biraz üstünde çöktürülen  $Ti(OH)_4$ , 300 °C'de dehidratasyon yapılarak  $TiO_2$  (anatas) formuna dönüştürülmüştür. 300 °C'de dehidratasyon yapılma sebebi,  $TiO_2$  yapısının daha harcıâlem olan rutil fazına dönüşmesinin önlenmesidir. 482 °C'de anatas, rutil fazına dönüşerek fotokatalitik özelliğini kaybetmektedir. Dönüşüm sıcaklığının çok altında bu işlemin yapılması, bölgesel dönüşümler dahi olsa bunun olabildiğince engellenerek safa yakın derecede anatasın oluşturulmak istenmesidir. Bununla birlikte, elde edilen anatas yapısı daha sonra istenildiğinde rutil fazına dönüştürülebilir. Elde edilen anatas, Raman spektroskopisi ve XRD ile karakterize edilmiştir. Kalan  $NiSO_4$  çözeltisinden  $Ni(OH)_2$  de pH 10 değerine çıkılarak çöktürülmüş ve 600 °C'de dehidratasyona tabi tutulmuştur. XRD ile karakterize edilen  $NiO$ , asitte çözülerek kaplamacılıkta veya metalik nikel eldesinde kullanılabilir.

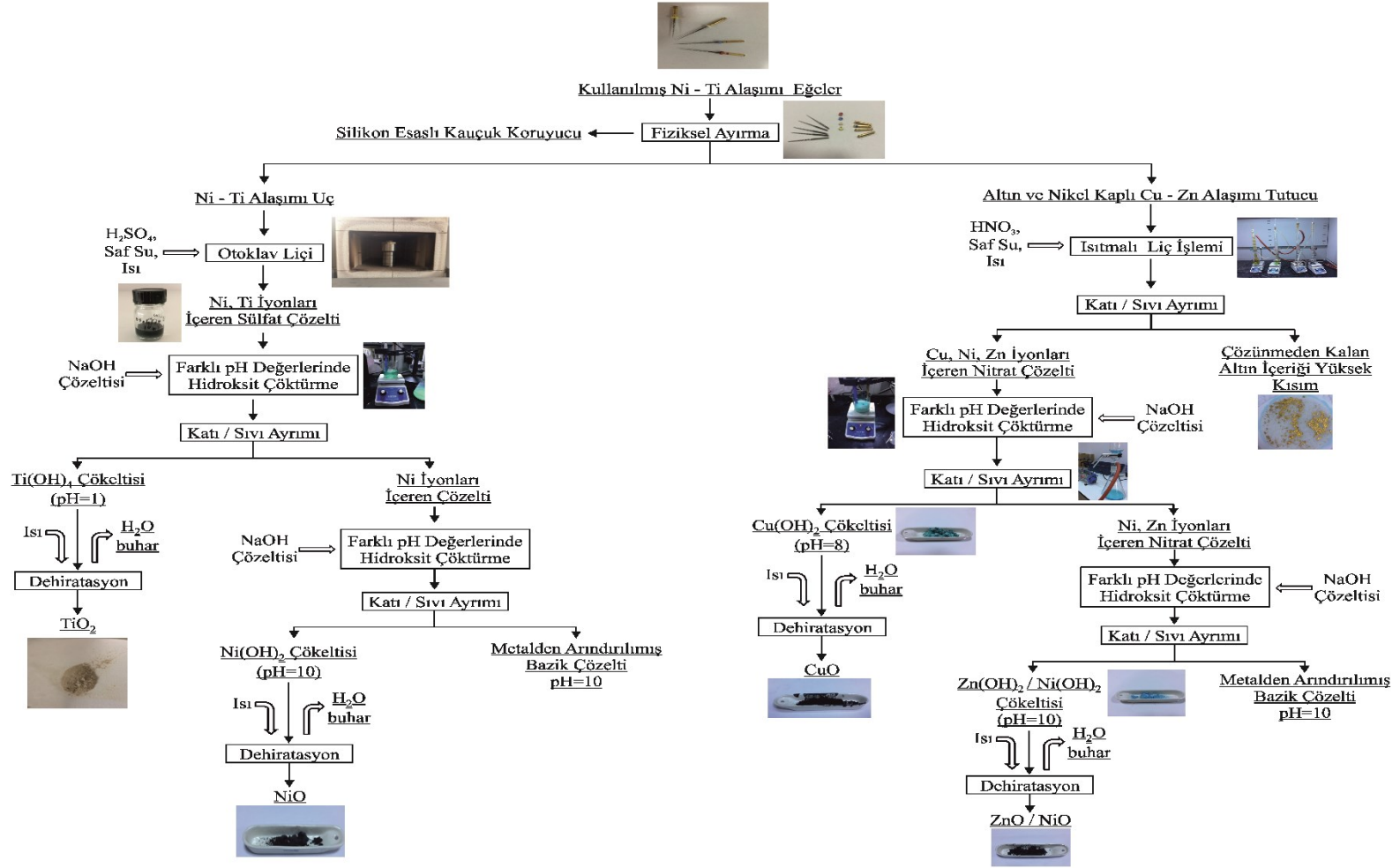
Altın ve nikel kaplamalı tutucu kısımdan altın ve diğer metallerin kazanımı 12 saat süre ile 83 °C sıcaklıkta % 63'lük nitrik asitte ısıtılarak altından gayri metallerin çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Daha düşük konsantrasyonlarda, altının çözünmeden kalan kısımda sadece nitrik asit kullanıldığı durumdan daha az oranda olduğu bakırın etkin bir şekilde çözünmeden kaldığı görülmüştür. Süre optimizasyonunda, 12 saat olarak belirtilen sürenin altında yapılan ısıtmalarda ana bileşeni oluşturan bakır ve çinko açısından yeterli çözünmenin meydana gelmediği, daha fazla sürede ısıtmada ise belirtilen şartlarda 20 ml hacimde altın oranında kayda değer artış olmadığı görülmüştür. 12 saatte sadece % 63'lük nitrik asit ile yapılan liçte, çözünmeden kalan madde içerisinde XRF sonucuna göre, ağırlıkça % 76 oranında altın bulunmakta olup bu hali ile bile ergitilip şekillendirilerek kuyumculukta değerlendirilebilecek vaziyettedir. Büyük oranda çözeltiye alınan bakır, nikel ve çinko kostik soda ile pH ayarlaması yapılarak, pH 8 değerinde bakır, pH 10 değerinde ise çinko ve nikel hidroksit olarak çöktürülmüştür. Katı / sıvı ayrımı yapıldıktan sonra 600 °C'de dehidratasyonla su molekülleri yapıdan uzaklaştırılmıştır. Tutucu kısmın liç işleminde alaşım üzerinde nikel, az bulunduğundan çözeltiye geçip de pH 10

değerinde çöken miktar, ZnO'ü kirlilecek derecede olmayıp ZnO'ün XRD ile karakterizasyonunda da NiO piklerine rastlanmamıştır.

Ni – Ti alaşımı uç kısmı ile altın ve nikel kaplamalı tutucu kısmın geri kazanımı için Şekil 5.2'de verilen akış şemasında tez çalışmasından üretilen süreç, çalışır durumdadır.







**Şekil 5.2:** Çalışır durumda olan Ni – Ti esaslı alaşım ve tutucu kısmı için geri kazanım süreci.



## KAYNAKLAR

- [1] **Url-1** <<http://www.turkendodontidernegi.org>>, erişim tarihi 21.06.2017.
- [2] **Dilibal, S.** (2005). *Nikel-Titanyum şekil bellekli alaşım üretimi ve şekil bellek eğitimi* (Doktora tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Url-2** <<http://www.ardent.com.tr>>, erişim tarihi 21.06.2017.
- [4] **Url-3** <<https://dhf.marmara.edu.tr>>, erişim tarihi 28.06.2017.
- [5] **Url-4** <<http://bezmialemdis.com>>, erişim tarihi 03.06.2017.
- [6] **Köseli, Y.** (2000). *Endodontik tedavinin tüm endikasyonları* (Bitirme tezi). Ege Üniversitesi. Erişim adresi [http://dent.ege.edu.tr/yayinlarimiz/bitirme\\_tezleri/pdf/599.pdf](http://dent.ege.edu.tr/yayinlarimiz/bitirme_tezleri/pdf/599.pdf)
- [7] **Baumann, M. A.** (2004). Nickel – titanium : options and challenges, *The Dental Clinics of North America*, 48, 55–67. doi: 10.1016/j.cden.2003.11.001.
- [8] **Verim, N.** (2015). *Resiprokasyon ve dönme hareketi yapan eğe sistemlerinin karşılaştırması* (Bitirme tezi). Ege Üniversitesi, İzmir.
- [9] **Url-5** <<http://www.medidenta.com>>, erişim tarihi 10.07.2017.
- [10] **Balaban, N.** (2007). *Titanyum ve alaşımlarının biyo uyumluluklarının incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Elahinia, M.H., Hashemi, M., & Tabesh, M.** (2012). Progress in materials science manufacturing and processing of NiTi implants : A review. *Progress in Materials Science*, 57(5), 911–946. doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.11.001.
- [12] **Yoneyama, T. & Miyazaki S.** (2009). *Shape memory alloys for biomedical applications*, Cambridge, England.
- [13] **Ferreira, M.A., Luersen, M. A., & Borges, P. C.** (2012). Nickel-titanium alloys : A systematic review, *Dental Press Journal of Orthodontics*, 17(3), 71–82. doi: 10.1590/S2176-94512012000300016.
- [14] **Gür, A.K. & Taşkın, M.** (2004). Metalik Biyomalzemeler ve Biyoyuyum, *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları*, 106-113.
- [15] **Ryhänen, J.** (1999). *Biocompatibility Evaluation of Nickel- Titanium Shape Memory Metal Alloy*. Oulun Yliopisto, Oulu.

- [16] **Url-6** <<http://www.dentsply-sankin.com>>, erişim tarihi 21.06.2017.
- [17] **Thompson, S.A.** (2000). An overview of nickel – titanium alloys used in dentistry, *International Endodontic Journal*, 33, 297–310. doi: 10.1046/j.1365-2591.2000.00339.x.
- [18] **Url-7** <<http://rapor.saglik.gov.tr>>, erişim tarihi 19.07.2017.
- [19] **Akdoğan, A. & Nurveren , K.** (2002). Şekil hafızalı alaşımlar, *Mühendis ve Makine*, 521(44), 35-44.
- [20] **Bram M., Ahmad-Khanloua A., Heckmannb A., Fuchsa B., Buchkremera H.P., & Stovera D.** (2002). Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts, *Material Science and Engineering:A*, 337, 254–263. doi: 10.1016/S0921-5093(02)00028-X.
- [21] **Url-8** <<https://www.copper.org>>, erişim tarihi 13.08.2017.
- [22] **Jitka, M.** (2016). *Recycling of Non-Ferrous Metals (Learning text)*. Ostrava, Czech Republic, Technical University of Ostrava.
- [23] **Url-9** <<http://www.sarkuysan.com>>, erişim tarihi 13.08.2017.
- [24] **Glöser, S., Soulier, M., Tercero, E., & Luis, A.** (2013). Dynamic analysis of global copper flows. Global stocks, postconsumer material flows, recycling indicators, and uncertainty evaluation, *Environmental Science & Technology*, 47 (12), 6564-6572. doi: 10.1021/es400069b.
- [25] **Demir, M., Demirci, Ş. & Usanmaz, A.** (1997) Anorganik Kimya ve Uygulaması II, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul.
- [26] **Rubach, C.** (2013). World Steel Recycling in Figures 2008 – 2012, *Bureau of International Recycling Ferrous Division*, Brussels, Belgium.
- [27] **Yücel, O. & Acar, E.** (2015). Cürüflarının değerlendirilmesi ve kalsiyum alüminat sentetik cüruf yapıcı üretimi, *Metalurji*, 175, 35-43.
- [28] **Url-11** <<http://www.world-aluminium.org>>, erişim tarihi 07.08.2017.
- [29] **Andersen, A., Berge, S.R., Engeland, A., & Norseth T.** (1996). Exposure to nickel compounds and smoking in relation to incidence of lung and nasal cancer among nickel refinery workers, *Occupational and Environmental Medicine*, 53 (10), 708-713.
- [30] **Url-12** <<http://www.cakirlarkimyevimaddeler.com>>, erişim tarihi 07.08.2017.
- [31] **Url-13** <<https://www.mindat.org/element/nickel>>, erişim tarihi 01.08.2017.
- [32] **Crundwell, F., Moats, M., Ramachandran, V., Robinson, T.; & Davenport, W.G.** (2011). *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*. Kindlington Oxford, UK.
- [33] **Url-14** <<http://www.https://www.nickelinstitute.org>>, erişim tarihi 21.08.2017.
- [34] **Url-15** <<https://www.mindat.org>>, erişim tarihi 01.08.2017.

- [35] **Url-16** <<http://www.mta.gov.tr>>, erişim tarihi 24.08.2017.
- [36] **Schlender, P., Adam, A. E. W.** (2017). Combined Carboreduction–Iodination Reaction of TiO<sub>2</sub> and FeTiO<sub>3</sub> as the Basic Step toward a Shortened Titanium Production Process, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (23), 6572–6578. doi: 10.1021/acs.iecr.7b01170.
- [37] **Url-16** <<https://www.webelements.com>>, erişim tarihi 01.08.2017.
- [38] **Url-17** <<http://www.periodictable.ru>>, erişim tarihi 07.08.2017.
- [39] **Zhang, W., Zhu, Z., & Cheng, C. Y.** (2011). A literature review of titanium metallurgical processes, *Hydrometallurgy*, 108 (3-4), 177–188. doi: 10.1016/j.hydromet.2011.04.005.
- [40] **Girgin, İ.** (1983), İlmenitin rutile dönüştürülmesi yöntemleri, *Madencilik Dergisi*, 1 (22) 43-56.
- [41] **Rotmann, B., Lochbichler, C., & Friedrich, B.** (2011). Challenges in titanium recycling - do we need a new specification for secondary alloys ?, *Proceedings of EMC*, 1–15.
- [42] **Altıntepe, M.** (2003). *Altının farklı liç çözeltilerinde çözünme davranışı* (Yüksek Lisans Tezi). İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] **Emre, M.** (2000). *Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının geniş bir bileşim aralığında fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [44] **Loewen, R.** (1989). *Small Scale Refining of Jewelers Wastes*, *Precious Metals '89*, Las Vegas, Nevada, U.S.A., March 443-464.
- [45] **Elshahawy, W., Watanabe, I.** (2014). Biocompatibility of dental alloys used in dental fixed prosthodontics, *Tanta Dental Journal*, 11 (2), 150–159. doi: 10.1016/j.tdj.2014.07.005
- [46] **Url-18** <<http://www.gold.info>>, erişim tarihi 03.02.2018.
- [47] **Erdem, B.** (2006). *İkincil kaynaklardan altın geri kazanım ve rafinasyon prosesinin optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [48] **Url-19** <<http://www.coralsas.eu>>, erişim tarihi 03.02.2018.
- [49] **Corti, C.** (1997). In-house Gold Refining: The opinions, *Gold Technology*, 21,29-32.
- [50] **Kinneberg, D., Mooiman, M., & Mueller W.** (1996). Gold Refining – Past, present and future, *Proceeding of the 20th International Precious Metals Conference*, (pp. 433-445). California, U.S.A., June ,
- [51] **Url-19** <<http://rockyledgemining.tripod.com>> , erişim tarihi 03.02.2018
- [52] **Url-20** <<https://www.netl.doe.gov/>> , erişim tarihi 07.02.2018

- [53] **Elomaa, H., Seisko, S., Junnila, T., Sirviö, T., Wilson, B. P., Aromaa, J., & Lundström, M.** (2017). The Effect of the Redox Potential of Aqua Regia and Temperature on the Au, Cu, and Fe Dissolution from WPCBs, *Recycling*, 14 (2), (np). doi: 10.3390/recycling2030014
- [54] **Url-20** <<https://www.galvanizing.org.uk>> , erişim tarihi 03.02.2018.
- [55] **Güler, E.** (2008). *Çinko tesisi liç artıklarından metal kazanım yöntemlerinin araştırılması* (Doktora Tezi). Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [56] **Url-21** <<http://www.portovesme.it>> , erişim tarihi 03.02.2018.
- [57] **Url-22** <<http://bsbg ltd.com>> , erişim tarihi 12.02.2018
- [58] **Sood, K., Mohan, B. & Lakshminarayanan, L.** (n.d.). Effect of cleaning and sterilization procedures on NiTi rotary files – an SEM and EDS study, *Endodontology*, 34–41.
- [59] **Suponik, T.** (2010). Ensuring permeable reactive barrier efficacy and longevity, *Archives Of Environmental Protection*, 36 (3), 59-73. ISBN: PL ISSN 0324-8461.
- [60] **Shen, J., Wang, H., Zhou, Y., Ye, N., Li, G., & Wang, L.** (2012). Anatase/rutile TiO<sub>2</sub> nanocomposite microspheres with hierarchically porous structures for high-performance lithium-ion batteries, *Royal Society of Chemistry*, 2 (24), 9173-9178. doi: 10.1039/C2RA20962D.

## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Muhammed İhsan ÖZGÜN  
Doğum Tarihi ve Yeri : 26/06/1989 Antakya/HATAY  
E-posta : ihsanzgn@yahoo.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2018, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2014-2015 Yılkar Döküm Ltd Şti. - Proses Kontrol Mühendisi - Konya
- 2015 (9 ay) Asya Ar-Ge, Danışmanlık A.ş. – Proje Mühendisi - İstanbul
- 2016- (Halen devam ediyor) Necmettin Erbakan Üniversitesi –Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi – Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü – Araştırma Görevlisi

### YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Özgün M. İ., Açma M. E., Terlemez A., Batıbay A. B., Eker Y. A., 2017. Biomaterial Nickel-Titanium Super Alloys Recycling via Hydrometallurgical Methods. *European Congress Exhibition on Advance Material and Processes*, September 17-22, 2017 Thessaloniki, Greece.