

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MEDİKAL ATIKLARDAN TiO_2 ÜRETİMİ, MODİFİKASYONU VE
UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ**

Jale ACER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEDİKAL ATIKLARDAN TiO₂ ÜRETİMİ, MODİFİKASYONU VE
UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ**

Jale ACER tarafından hazırlanan tez çalışması 26.09.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2011-07-01-YULAP04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca akademik bilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen çok değerli danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Yasemen KUTMEN KALPAKLI'ya, çalışmalarım süresince İTÜ Laboratuvarlarında çalışmama olanak tanıyan Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na ve malzeme analizlerimin yapılması konusunda verdiği desteklerden dolayı değerli öğrencileri Hasan GÖKÇE ve Ahmet Burçin BATIBAY'a, Metamin A.Ş. çalışanı Çağatay DURMUŞ'a, çalışmalarımın tamamlanması için verdiği mali destekten ötürü Yıldız Teknik Üniversitesi Proje Koordinatörlüğü'ne çok teşekkür ederim.

Atık malzemelerimizin temini için Tasarımmed Tıbbi Mamuller Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti. firmasına ve manevi desteklerini esirgemeyen firma Genel Müdürü Sn. Kadir SADİ ve eşi çok sevdiğim halam Zekiye SADİ'ye çok teşekkür ederim.

Deneyler süresince laboratuvar çalışmalarına destek olan Ekin KARADUT'a teşekkür ederim.

Tez analizleri sırasında yardımlarını esirgemeyen ve destek ile her zaman yanımda olan Akçansa Çimento Sanayi ve Tic. A.Ş. Üretim Şefi Sn. İrfan AKİKOL'a teşekkür ederim.

Ağustos, 2012

Jale ACER

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Bulgular	2
BÖLÜM 2.....	4
ATIKLAR VE TIBBİ MALZEMELER	4
2.1 Atıkların Genel Durumu	4
2.2 Tıbbi Malzemeler.....	6
2.3 Titanyum Esaslı Alaşımların Üretim Atıkları.....	9
BÖLÜM 3.....	11
TİTANYUM DİOKSİT	11
3.1 TiO ₂ 'nin Yapısı.....	12
3.1.1 TiO ₂ 'nin Fiziksel Yapısı.....	12
3.1.1.1 TiO ₂ 'nin Kırılma İndisi	14
3.1.1.2 TiO ₂ 'nin Polarize Olma Özelliği.....	15
3.1.1.3 TiO ₂ 'nin Soğurma Spektrumu	16
3.1.1.4 TiO ₂ 'nin Yansıma Özelliği	17
3.1.1.5 TiO ₂ Minerallerinin X-Işınları Difraktometre (XRD) Spektral Ölçümleri	18
3.2 TiO ₂ 'nin Sentez Yöntemleri	19

3.2.1	Çözelti Prosesleri.....	19
3.2.1.1	Sol-gel Yöntemi	20
3.2.1.2	Çöktürme Prosesleri	20
3.2.1.3	Su Yağ Mikroemülsiyon Yöntemleri	20
3.2.1.4	Hidrotermal ve Solvotermal Yöntemler.....	21
3.2.1.5	Yüksek Kaynama Noktalı Çözeltilerde Tepkime Yöntemi	21
3.2.2	Nano Taneciklerin Buhar Fazında Sentezi.....	21
3.2.2.1	İnert Gaz Yoğunlaşması Yöntemi (IGY)	22
3.2.2.2	Plazma Temelli Sentez Yöntemi.....	22
3.2.2.3	Sprey Piroliz Yöntemi.....	22
3.2.2.4	Yarı İletken Partiküllerin Gaz Fazı Sentez Metodu	22
3.2.3	Katı Hal Sentezi.....	22
3.2.4	Orta Yapı Sentezi.....	23
3.3	TiO ₂ 'nin Kullanım Alanları	23
3.4	TiO ₂ 'nin Modifikasyon Yöntemleri.....	24
3.4.1	TiO ₂ 'in farklı bir metal oksit yarıiletken ile birleştirilmesi.....	24
3.4.2	TiO ₂ 'nin Metal İyonlarıyla Doplanması.....	25
3.4.3	TiO ₂ 'nin Metal Olmayan Anyonik Türlerle Doplanması.....	25
3.5	TiO ₂ 'nin Modifikasyonunda Kullanılan Mekanik Alaşımlama Yöntemi.	26
3.5.1	Mekanik Alaşımlama (MA) Yönteminde Kullanılan Üretim Ekipmanları	30
BÖLÜM 4.....		33
TiO ₂ 'İN FOTOKATALİZ MEKANİZMASI		33
4.1	Fotokataliz Mekanizması	33
4.2	TiO ₂ ile Gerçekleşen Elektronik Uyarılmalar	35
4.3	TiO ₂ Yüzeyindeki Yükseltgeyici Türler	36
4.4	Basic Yellow 28 Boyar Maddesi ve Yapısal Özellikleri	37
4.5	Fotokatalitik Süreçleri Etkileyen Parametreler	38
BÖLÜM 5.....		40
ALÜMİNYUM TİTANAT (Al ₂ TiO ₅)		40
5.1	Alumina Titanat (Al ₂ TiO ₅) Yapısı ve Özellikleri	40
5.2	Alumina Titanat (Al ₂ TiO ₅) Sentez Tepkimesi.....	42
BÖLÜM 6.....		43
KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ		43
6.1	X-ışınları Kırınımı (X-ışınları Difraksiyonu)Spektroskopisi	43
6.2	X- Işınları Floresans Spektroskopisi	45
6.3	Lüminesans Spektroskopisi	46
6.4	DTA/TG-Termal Analiz	48
6.5	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	49
BÖLÜM 7.....		51
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		51

7.1	Metal Esaslı Atık Medikal Malzeme Talaşların Temizlenmesi ve Öğütülmesi.....	52
7.1.1	Kullanılan Kimyasallar.....	52
7.1.2	Kullanılan Cihazlar.....	52
7.1.3	Metal Esaslı Atık Talaşların Temini ve Temizlenmesi.....	52
7.1.4	Atık Talaşların Öğütme İşlemleri.....	54
7.2	Atık Metal Talaşından TiO ₂ Üretimi	56
7.2.1	Kullanılan Cihazlar.....	56
7.2.2	Tavlama İşlemleri.....	56
7.3	1. Bölüm Çalışmaları	58
7.3.1	TiO ₂ 'nin Fe ile Dope Edilmesi.....	58
7.3.1.1	Kullanılan Kimyasallar	58
7.3.1.2	Kullanılan Cihazlar	59
7.3.1.3	Demir doping işlemleri	59
7.3.1.4	Elde Edilen Malzemelerin Su Arıtımında Kullanılması	59
7.3.2	TiO ₂ 'nin Cu ile Dope Edilmesi.....	62
7.3.2.1	Kullanılan Kimyasallar	62
7.3.2.2	Kullanılan Cihazlar	62
7.3.2.3	Bakır Doping İşlemleri.....	62
7.4	2. Bölüm Çalışmaları	63
7.4.1	Alüminyum Titanat (Tialit) Seramiğinin Üretimi.....	63
7.4.1.1	Kullanılan Kimyasallar	63
7.4.1.2	Kullanılan Cihazlar	63
7.4.1.3	Tialit Üretimi.....	64
7.4.1.4	Numunelerin Sertlik Tayinleri İçin Bakalite Alınması	67
7.4.1.5	Numunelerin Arşimed Yoğunluk Tayinleri	70
7.5	Karakterizasyon Çalışmaları.....	72
7.5.1	XRD Analizi.....	72
7.5.2	XRF Analizi.....	72
7.5.3	Fotoluminesans Analizi.....	72
7.5.4	Partikül Boyutu Dağılımı.....	72
7.5.5	Termogravimetrik Analizi.....	73
7.5.6	SEM Analizi.....	73
7.5.7	TOC Analizi.....	73
BÖLÜM 8.....		74
DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ		74
8.1	Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları	74
8.1.1	Üretilen TiO ₂ 'nin Karakterizasyon Sonuçları ve Değerlendirilmesi	74
8.1.1.1	XRF Analizi	74
8.1.1.2	XRD Analizleri	76
8.1.1.3	Fotoluminesans Analizi.....	81
8.1.1.4	DTA/TG Analizi	82
8.1.1.5	Partikül Boyutu Analizi	83
8.1.1.6	Kristal Hacim ve Kafes Gerilimi	84
8.1.1.7	Atık Talaştan Üretilen TiO ₂ 'nin SEM Analizi.....	85
8.2	1. Bölüm Çalışmaları Karakterizasyon Sonuçları.....	90
8.2.1	Fe (Demir) ile Doplanmış TiO ₂ 'nin Karakterizasyonu.....	90
8.2.1.1	XRD Grafikleri	90

8.2.1.2 Fotolüminesans Analizi.....	92
8.3 2. Bölüm Çalışmaları Karakterizasyon Sonuçları.....	94
8.3.1 Sentezlenen TiO ₂ ile üretilen Alüminyum Titanat (Tialit) malzemesinin Karakterizasyonu.....	94
8.3.1.1 XRD Analizleri	94
8.3.1.2 SEM Analizleri	102
BÖLÜM 9.....	107
9.1 Sonuçlar	107
9.2 Öneriler	108
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	114

SİMGE LİSTESİ

kg	Kilogram
gr	Gram
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
nm ³	Nanometreküp
cm ²	Santimetrekare
cm ³	Santimetreküp
m ³	Metreküp
°C	Santigrat Derece
µm	Mikron
M	Molekül Ağırlığı
Å	Armstrong
J	Joule
eV	Elektrovolt
kbar	Kilobar
dk	Dakika
sn	Saniye
s	Saat
E	Enerji
Ppm	Parts Per Million
MPa	Megapascal
Rpm	Returns per minute
h	Planck Sabiti
c	Işık Hızı

KISALTMA LİSTESİ

XRD	X-Ray Diffraction
XRF	X-Ray Fluorescence
SEM	Scanning Electron Microscope
TOC	Total Organic Carbon
UV	Ultraviolet
UVA	Ultraviolet A
UVB	Ultraviolet B
H ₂ O	Su
TiO ₂	Titanyum dioksit
NH ₃	Nitrik Asit
Al ₂ TiO ₅	Alüminyum Titanat
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
H ₂ O ₂	Peroksit
MA	Mekanik Alaşımlama
ZnO	Çinkooksit
BY28	Basic Yellow 28
CO ₂	Karbondioksit
pH	Potential of Hydrogen
PL	Photoluminescence
W	Watt
Bct	Body Centered Tetragonal (Hacim Merkezli)
So	Simple Orthorombic (Basit Ortorombik)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Vücut içinde kullanılabilen tıbbi metalik biyomalzemeler..... 7
Şekil 2.2	Ti6Al4V atık talaşları 10
Şekil 3.1	Anatas Yapısı..... 12
Şekil 3.2	Rutil Yapısı..... 12
Şekil 3.3	Brokit Yapısı..... 12
Şekil 3.4	Rutil ve Anatasın normal-yüksek kırılma indislerinin dalgaboyu bağımlılığı 15
Şekil 3.5	Tablet halde preslenmiş anatas ve rutilin UV-Vis spektrası..... 16
Şekil 3.6	Tablet halde preslenmiş anatas ve rutilin UV-Vis/NIR spektrası..... 17
Şekil 3.7	Tablet halde preslenmiş anatas ve rutilin IR spektra 17
Şekil 3.8	Rutilin X-Işınları Difraktometre (XRD) Deseni..... 18
Şekil 3.9	Anatasın X-Işınları Difraktometre (XRD) Deseni..... 18
Şekil 3.10	Farklı bir yarı iletken ile birleştirilmiş TiO ₂ nin fotokatalitik durumu ... 25
Şekil 3.11	Mekanik Alaşımlama Yöntemi..... 26
Şekil 3.12	Mekanik alaşımlamada kullanılan kavanoz sistemi 27
Şekil 3.13	Bilyelerin Tozlar ile Çarpışmasının Şematik Görünümü. 28
Şekil 3.14	Mekanik alaşımlama esnasında tozlarda meydana gelen deformasyon . 28
Şekil 3.15	Mekanik alaşımlama prosesinin son kademesinde oluşan yapı..... 29
Şekil 3.16	Mekanik alaşımlamada kullanılan yüksek enerjili bilyalı öğütücü, Spex™ Mixer/Mill 30
Şekil 3.17	Gezegen Tipi Öğütücü..... 31
Şekil 3.18	Atritör Tipi Karıştırıcı 31
Şekil 4.1	Fotokataliz mekanizması 33
Şekil 4.2	Titanyum dioksitin fotokatalitik aktivitesi 36
Şekil 4.3	Basic Yellow 28 Boyar Maddesi Özellikleri..... 38
Şekil 5.1	Alüminyum Titanat (A ₂ TiO ₅) 41
Şekil 5.2	Al ₂ TiO ₅ Seramiğini Kristal Yapısı 41
Şekil 6.1	Bir kristalde X ışınlarının Kırınımı 43
Şekil 6.2	a) Debye-Scherrer kamerası b) Debye-Scherrer deseni 44
Şekil 6.3	Bruker D8 Advance-XRD cihazı..... 45
Şekil 6.4	PL Sistemi Çalışma Prensibi 46
Şekil 6.5	UV-Vis PL-PLF Flüro spektroskopisi..... 47
Şekil 6.6	Termal Bozunma Eğrisi..... 48
Şekil 6.7	DTA/TG Cihazı 49
Şekil 6.8	Taramalı Elektron Mikroskopunun vakum odasının görüntüsü 50
Şekil 7.1	Ultrasonik Yıkayıcı Sistem..... 53
Şekil 7.2	Ultrasonik Yıkayıcı Şematik Görünümü 53

Şekil 7.3	Talaş Atıklardan İncelenmek Üzere Alınan Yıkanmış Örnek.....	54
Şekil 7.4	Öğütme işleminde kullanılan bilyeler ve öğütme sonrası üzerinde kalan alaşım tozları. (Bilyelerin önceki ve sonraki durumları)	55
Şekil 7.5	Atık Ti6Al4V talaşlarından alınarak sırası ile 3, 6, 9, ve 15 saat öğütülmüş numuneler.....	55
Şekil 7.6	Proterm Fırın.....	56
Şekil 7.7	Tavlama Öncesi ve Sonrası Renk Değişimi	58
Şekil 7.8	Fotoreaktör.....	60
Şekil 7.9	TiO ₂ Üzerine Çözelti İlavesi.....	60
Şekil 7.10	Deney Sonucu Renk Değişimi.....	62
Şekil 7.11	%2,5 Cu (Bakır) dop edilmiş TiO ₂ (rutil) örneği.....	63
Şekil 7.12	Alumina ve rutilin Karıştırma Öncesi Görünümü	64
Şekil 7.13	Numunelerin Turbula Mixer'a Yerleştirilmesi-Homojen Karıştırma İşlemi.....	65
Şekil 7.14	Fritsch™ Premium line Pulverisette 7.....	65
Şekil 7.15	Öğütme İşleminde Kullanılan Zirkonya Bilyalar	65
Şekil 7.16	Öğütme Haznesinde Bilya ve Tozların Yerleşim Düzeni	66
Şekil 7.17	Presleme Cihazı	66
Şekil 7.18	Preslenmiş Numuneler.....	66
Şekil 7.19	Protherm Fırın ve Malzemelerin Yerleştirilmesi.....	67
Şekil 7.20	Sinterleme İşlemi Uygulanmış Numuneler	67
Şekil 7.21	Struers™ Bakalite Alma Hazırlama	68
Şekil 7.22	Bakalite Alınmış Numuneler	68
Şekil 7.23	Struers™ Otomatik Parlatma Cihazı	68
Şekil 7.24	Schimadzu™ Micro Sertlik Ölçüm Cihazı.....	70
Şekil 7.25	Yoğunluk Tayini Öncesi Kaynar Su Düzeneği	70
Şekil 7.26	Arşimet Yoğunluk Testi Düzeneği	71
Şekil 8.1	Spex™ tipi öğütücüde 3 saat öğütme uygulanmış atık talaş tozları XRD paternleri	76
Şekil 8.2	1.5, 3, 6, 9 ve 15 saat süre ile öğütülmüş numunelerin 600 °C'de 5 saat süre ile tavlama sonrasındaki XRD grafikleri	77
Şekil 8.3	1.5, 3, 6, 9 ve 15 saat süre ile öğütülmüş numunelerin 700 °C de 5 saat tavlama sonrasındaki XRD paternleri	78
Şekil 8.4	Spex™ öğütücü değirmeninde 3 saat öğütülmüş ve 500, 600, 650, 700, 750 ve 1000 °C sıcaklık değerlerinde tavllanmış numunelerin XRD grafikleri.....	79
Şekil 8.5	Spex™ öğütücüde 3 saat öğütülmüş ve 700 °C de 5 saat tavllanmış numunenin XRD grafiği.....	80
Şekil 8.6	Üretilen TiO ₂ Ve Degussa P25 fotolüminesans grafiği	81
Şekil 8.7	(a) Atık Talaş Numunesinin DSC-TGA Grafiği.....	82
Şekil 8.7	(b) Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş Alaşım Numunesinin DTA ve TGA Grafikleri.....	82
Şekil 8.8	Numunelerin Partikül Boyutu Dağılımı Grafiği	83
Şekil 8.9	Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 600 °C'de 5 Saat İşlem Görmüş Numunenin Tanecik Boyutu Değişimi.....	85
Şekil 8.10	Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 700 °C'de 5 Saat İşlem Görmüş Numunenin Tanecik Boyutu Değişimi	85
Şekil 8.11	a)100.000 X Büyütmede Üretilen Rutil Mikroyapısının SEM Görüntüsü b)25.000X Büyütmede Üretilen Rutil Mikroyapısının SEM Görüntüsü	86

Şekil 8.12	a)25.000 X Büyütmede Ticari Rutil Mikroyapısının SEM Görüntüsü	
	b)50.000 X Büyütmede Ticari Rutil Mikroyapısının SEM Görüntüsü...	86
Şekil 8.13	Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 700 °C’de 5 Saat İşlem Görerek Üretilen Rutil Tozlarının 150.000 X Büyütmede Çekilmiş SEM Görüntüsü ve Bu Tozların Üzerinde Gerçekleştirilen Partikül Boyut Ölçümleri.....	87
Şekil 8.14	(a) Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 700 °C’de 5 Saat İşlem Görerek Üretilen Rutilin EDS Analizi Element Yüzdeleri	88
Şekil 8.14	(b) Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 700 °C’de 5 Saat İşlem Görerek Üretilen Rutilin Noktasal Element Analizleri: Ti, Al, O ve V	89
Şekil 8.15	%4 Fe ile 6 saat Mekanik Alaşımlama İşlemi Sonrası XRD Analizi	90
Şekil 8.16	Üretilen TiO ₂ ve %4 Fe ile 6 saat mekanik alaşımlama işlemi uygulanmış numune	92
Şekil 8.17	Üretilen TiO ₂ ve %1 Fe ile 6 saat mekanik alaşımlama işlemi uygulanmış numune	93
Şekil 8.18	Alüminyum titanat(Al ₂ TiO ₅ , Tialit) Faz Diyagramı.....	95
Şekil 8.19	1400 °C’da atık talaştan elde edilen TiO ₂ ile üretilen Tialit (Al ₂ TiO ₅) numunesinin XRD Paterni	96
Şekil 8.20	1500 °C’da atık talaştan elde edilen TiO ₂ ile üretilen Tialit (Al ₂ TiO ₅) numunesinin XRD Paterni	97
Şekil 8.21	1500 °C’de Ticari Rutil ile Üretilen Tialit (Al ₂ TiO ₅) numunesinin XRD Paterni	98
Şekil 8.22	Üretilen rutil ve ticari rutil ile 1500 °C de sinterlenerek elde edilen tialit numunelerinin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	99
Şekil 8.23	1600 °C’da atık talaştan elde edilen TiO ₂ ile üretilen Tialit (Al ₂ TiO ₅) numunesinin XRD paterni.....	100
Şekil 8.24	Üretilen Rutil ve Ticari Rutil ile 1600 °C de Sinterlenerek Elde Edilen Tialit Numunelerinin Karşılaştırmalı XRD Paternleri	101
Şekil 8.25	Medikal atık talaştan elde edilen Rutil ile üretilmiş Tialit Numunesinin SEM görüntüleri a)1000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü b)5000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü c)1000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü d)25000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü.....	102
Şekil 8.26	a) Medikal atık talaştan elde edilen Rutil ile üretilmiş Tialit Numunesinin EDS analizleri.....	103
Şekil 8.26	b) Medikal atık talaştan elde edilen Rutil ile üretilmiş Tialit Numunesinin EDS Noktasal Element Analizleri: Al, O ve Ti.....	104
Şekil 8.27	Ticari rutil kullanımı ile üretilmiş tialit numunesinin SEM Görüntüleri a) 10000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü b) 25000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü	105
Şekil 8.28	(a)Ticari rutil kullanımı ile üretilmiş tialit numunesinin EDS Sonucu	105
Şekil 8.28	(b)Ticari rutil kullanımı ile üretilmiş tialit numunesinin EDS noktasal element analizleri: O, Al ve Ti.....	106

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Çevre kirliliğinin kontrolü için çıkarılan yönetmelikler..... 5
Çizelge 2.2	α fazlı Ti6Al4V alaşımının bileşimi 8
Çizelge 3.1	Rutil, Anatas ve Brokitin Kristalografik ve Fiziksel özellikleri 14
Çizelge 3.2	Rutil, Anatas Minerallerinin $2\theta = 20^\circ$ ile 70° aralarındaki XRD Şiddetleri..... 19
Çizelge 6.1	PL cihazı Teknik Özellikleri..... 47
Çizelge 7.1	Deneyde kullanılan Spex™ öğütücü tipinde belirlenen parametreler 54
Çizelge 7.2	Sabit Öğütme Süresinde Hazırlanan Numunelerin Öğütme ve Tavlama Süresi ile Tavlama Sıcaklığına Göre Şematik Gösterimi (a)..... 57
Çizelge 7.3	DeneySEL Çalışmaların Öğütme ve, Tavlama süresi ile Tavlama Sıcaklığına Göre Şematik Gösterimi (b) 57
Çizelge 7.4	DeneySEL Çalışmaların Öğütme ve, Tavlama süresi ile Tavlama Sıcaklığına Göre Şematik Gösterimi © 58
Çizelge 8.1	Talaş Form Alaşım XRF Sonuçları 74
Çizelge 8.2	Spex™ Tipi Öğütücüde 3 saat Öğütülmüş Numune XRF Sonuçları . 75
Çizelge 8.3	Spex™ Tipi Öğütücüde Öğütme İşlemi 3 saat Uygulanmış ve 700 °C’de 5saat Tavlanmış Numune XRF Analizi..... 75
Çizelge 8.4	% 4 Fe ilave edilerek 6 saat öğütülmüş TiO ₂ örneğinin XRF analiz sonuçları 75
Çizelge 8.5	Spex™ öğütücüde 3 saat öğütülmüş ve 700 °C de 5 saat tavllanmış numunenin difraksiyon pik açıları ve şiddetleri 81
Çizelge 8.6	Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 600 °C de 5 saat Tavlanan Numunelerin Tanecik Boyutu ve Kafes Gerilimi..... 84
Çizelge 8.7	Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 700 °C’de 5 Saat Tavlanan Numunelerin Tanecik Boyutu ve Kafes Gerilimi..... 84
Çizelge 8.8	Spex™ öğütücüde 3 saat öğütülmüş ve 700 °C de 5 saat tavllanmış numunenin %4 Fe ile 6 saat mekanik alaşımlama sonrası difraksiyon pik açıları ve şiddetleri 91
Çizelge 8.9	Numunelerin Fotoluminesans Ana Pik Değerleri..... 93

MEDİKAL ATIKLARDAN TiO_2 ÜRETİMİ, MODİFİKASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ

Jale ACER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yard. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

TiO_2 , başlıca pigment, adsorban, filtre, kaplama, yarı iletken, dielektrik malzemesi olarak kullanılır. Son yıllarda, TiO_2 fotokatalitik aktivitesi ile ve çevresel arıtmada uygulamalarındaki yüksek potansiyeli ile iyi bilinen bir yarıiletken haline gelmiştir. TiO_2 çoğunlukla anatas, rutil ve brokit fazlarında bulunmaktadır. bu tez çalışmasında Farklı uygulama alanlarını incelemek için öğütme prosesleri ile TiO_2 (rutil) üretimi araştırılmıştır.

TiO_2 rutil tozları bilyalı öğütme ve tavlama metodları ile birlikte üretilmiştir. Tozlar Ti_6Al_4V atık talaşlarından 1.5, 3, 6 ve 15 saat SPEX™ ile paslanmaz hazne ve bilyalar kullanılarak elde edilmiştir. Öğütme prosesinden sonra, tozlar 600 °C, 700 °C ve 1000 °C'de farklı sürelerde tavlansmıştır. Öğütülmüş numunelerin Mikroyapısal analizleri, ve termal karakteristikleri XRD metodu, Termal gravimetrik analiz yöntemi ve Taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Tavlansmış tozların partikül dağılımları Malvern mastersizer partikül analizcihazı ile ölçülmüş ve sonuçlar raporlanarak tartışılmıştır.

TiO_2 üretiminden sonra, Kullanım alanı belirlemek için 1. Bölüm çalışmaları olarak Yüksek enerjili bilyalı öğütme ile Fe kullanılarak Fe dop edilmiş TiO_2 hazırlanmıştır. Yapısal analizi ve fotokatalitik özellikleri incelenmiştir. TiO_2 katalizi ve UV ışını ile etkileşimi soynucu fotodegradasyonu sağlanan Basic Yellow 28 boyar maddesi tekstil boyası olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bölüm 1 çalışmasının amacı ise Fed op edilmiş TiO_2 varlığında UV ışını ile uyarılmış BY28 çözeltisinin fotokatalitik parçalanmasının araştırılmasıdır. Bölüm 1 çalışmaları üretilen malzemenin fotokatalitik

degradasyona uygun olmadığını göstermiştir ve Bölüm 2 çalışmaları üretilen TiO_2 nin diğer bir kullanım alanı olarak Al_2TiO_5 seramik malzemesi üretimini kapsamaktadır. Sonuçlar üretilen TiO_2 ile elde edilen Al_2TiO_5 in ticari Al_2TiO_5 e göre alternatif olabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO_2 , XRD, Al_2TiO_5 , Tavlama

ABSTRACT

PRODUCTION OF TiO₂ FROM MEDICAL WASTE SCRAPS, MODIFICATION AND DETERMINING OF APPLICATION FIELDS

Jale ACER

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Yasemen KALPAKLI

TiO₂ is mainly applied as pigments, adsorbents, filters, coatings, semiconductors, and dielectric materials. In recent years, TiO₂ has been well known as a semiconductor with photocatalytic activities and has a great potential for applications such as environmental purification. TiO₂ exists mostly as rutile, anatase and brookite phases. Milling processes for the fabrication of TiO₂ (rutile) have been investigated in this study for research different applications fields.

TiO₂ rutile powders were produced by using a combined method of ball milling and annealing. Powders were fabricated from waste Ti6Al4V chips by milling for 1.5h, 3h, 6h, and 15 h with SPEX™ Dualmill using stainless steel vial and balls. After milling process, powder samples were annealed at 600 °C, 700 °C and 1000 °C for different times under air. Microstructural analysis, phase and thermal characterization of the milled powder samples were carried out by using X-Ray Diffraction Technique (XRD), Thermogravimetry/Differential Thermal Analyzer (DTA/TG) and Scanning Electron Microscope (SEM). Particle sizes of the annealed powders were measured by using Particle Analyzer (Malvern Mastersizer) and these results are reported and discussed.

After production of TiO₂ powders, Fe-doped TiO₂ was prepared by high-energy ball milling using Fe powders as the starting material in Part 1 to determine the application field. The structure and photocatalytic behaviours were examined respectively. Basic Yellow 28 [(BY 28) C₁₂H₂₇N₃O₅S] commonly used as a textile dye, could be

photocatalytically degraded using TiO_2 as catalyst and irradiated by UV lamp. The aim of the study in Part 1 is to investigate the photocatalytic decomposition of textile dye Basic Yellow 28 in the presence of Fe doped TiO_2 irradiated by the UV light. Part 1 studies showed that the produced materials are not suitable for photocatalytic degradation of BY28 and Part 2 studies were investigated for another TiO_2 application as Al_2TiO_5 ceramic. Results indicate that produced TiO_2 could be used as Al_2TiO_5 ceramic material instead of commercial Al_2TiO_5 in industry.

Keywords: TiO_2 , XRD, Al_2TiO_5 , Annealing

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesine paralel olarak çevre kirliliği de artış göstermektedir. Hayatımızı kolaylaştıran teknoloji aynı zamanda da sağlığımızı tehdit etmektedir. Örneğin taşıtların çoğalması hava kirliliğinin artmasına neden olurken, hızlı nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler doğal kaynakların aşırı tüketimini beraberinde getirmiştir.

Hayatı kolaylaştırmak için üretilen bir çok üründen geriye kullanılmış malzemeler veya üretim sırasında açığa çıkan kalitesi uygun olmayan malzeme parçaları kalmaktadır. Buna paralel yine üretim sırasında üründen arta kalan kıymıklar, parçacıklar, talaşlar vb. kullanımı olanaksız atık olarak kalmakta ve bertaraf sıkıntısına yol açmaktadır. Günümüzde atık azaltmak adına yapılan tüm çalışmaların önemi artmıştır. Atıkların yeniden kullanımı konusu son yıllarda ilgi odağı haline gelmiştir. Bu amaçla tıbbi vida ve implant üreticileri takip edilmiş ve üretim hattından arta kalan atıkların günümüz şartlarında kullanılabilir malzemeye dönüştürülemediği aksine metal talaşları olarak kaldığı tespit edilmiştir. Malzemenin yapısı incelendiğinde değerlendirilebilir bir içerik taşıdığı görülmüş ve bu sebeple malzemenin bileşiminde bulunan titanyumun, titanyum dioksit olarak kazanımı araştırılmıştır.

Titanyum dioksitin literatürde kullanımı oldukça yaygındır fakat atık malzemelerden kazanımı konusunda çalışmalar kısıtlıdır. Bu alanda atık malzemelerden titanyum dioksit üretimi önem taşımaktadır. Özellikle üretim atığı olan ve değerlendirilemediği takdirde tehlikeli atıklar sınıfına girecek olan bu malzemelerin çevre kirliliği üzerinde etkin bir parameter olacağı açıktır.

Ekonomik olması ve kolay üretilmesi ile titanium dioksit pek çok kullanım alanına sahiptir. Ayrıca titanium dioksitin ışıkla etkileşimi artırabilmek için son dönemde yapılan çalışmalarda malzeme farklı aktif elementler ile modifiye edilerek kullanımı daha kolay hale getirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda elde edilen malzemenin kullanım alanı belirlenmiştir. Bu amaçla atık bir materyalin geniş kapsamlı kullanım alanına sahip TiO_2 'ye dönüştürülmesi çevre kirliliği yaratan bir materyalin üretim prosesinde yer alması açısından önemlidir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, atık olarak üretim sonucunda açığa çıkan ve tekrar kullanılamayan bir malzemenin değerlendirilerek farklı sektörde yeniden kullanılmasını kapsamaktadır. Bu amaçla bu çalışma atık malzemenin incelenerek temizlenmesini, ve bu atıktan elde edilebilecek yeni bir malzemenin karakterizasyonunu, literatür incelemesi doğrultusunda malzemenin katkılandırılmasını ve daha aktif hale getirilmesini, seçilen oranlarda malzemeye ilave ek madde katılmasını, sonuçlarının karakterizasyonunu, su teknolojisindeki organik kirleticilerden olan boyar madde giderilmesini ve diğer bir kullanım alanı olan seramik üretiminde kullanılması ve böylece metal esaslı kullanılamayan bir atık malzemenin çevresel kirlilikte düzeltici önleyici faaliyetlerde ürün olarak kullanılmasını kapsamaktadır.

1.3 Bulgular

Bu çalışmada, medikal malzeme üretiminden açığa çıkan titanyum esaslı atıklar incelenmiş ve bu atıklardan titanyum dioksit eldesi amaçlanmıştır. Ardından elde edilen bu malzemeye ile modifikasyon yöntemleri uygulanarak geçiş elementlerinden uygun olanlar dop edilmiş ve böylece malzemenin aktivitesinin artırılması hedeflenmiştir. Bu sayede elde edilen malzeme atık sularda boyar madde giderimi amacıyla kullanılmış ve sonuçları raporlanmıştır. Çalışma diğer bir yandan farklı bir seramik malzemesi üretiminde de kullanılmış ve sonuçları raporlanmıştır. Üretilen titanyum dioksit partikülleri, XRD, XRF, Fotoluminesans, SEM, partikül boyutu dağılımı analizleri ile karakterize edilmiş ve sonuçta malzemenin fotoaktif özellik açısından uygun olmadığı görülmüştür. Arıtma işlemleri fotoreaktörde yapılmış ve sonuçlar TOC cihazı ile

yorumlanmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin, uygunluğu analiz edilerek raporlanmıştır. İkincil kullanım alanı olarak seramik malzeme üretiminde kullanımı araştırılmış ve elde edilen ürünün özelliklerinin literatürde geçen sonuçlar ile örtüştüğü belirlenmiştir. Üretilen titanyum dioksitin Al_2TiO_5 seramiği üretimine uygun olduğu bulunmuştur.

ATIKLAR VE TIBBİ MALZEMELER

2.1 Atıkların Genel Durumu

Çevre genel anlamıyla insanın içinde yaşadığı ve sürekli olarak yararlandığı tüm doğal varlıklar ile meydana getirdiği tarih ve kültürün birbiriyle ilişki ve etkileşim içinde bulunduğu bir sistemler bütünü olarak ifade edilmektedir [1]. Çevrenin kirlenmesi sonucu yaşanan sorunlar ise sanayileşen Avrupa ve gelişmekte olan diğer ülkelerin gündemine 1960'lı yıllarda girmiş ve 1970'li yılların başında ivme kazanarak uluslararası platformlarda tartışılır hale gelmiştir. Çevre kirliliği dünyada olduğu gibi ülkemizde de her geçen gün artan boyutlarıyla hava, su ve toprak kirlenmesi olarak önemini korumaktadır. Yaşamsal faaliyetlerin yanı sıra, plansız sanayileşme, endüstri atıkları ile birlikte kaynakların gereksiz ve aşırı kullanımı sonucu oluşan atık ve artık maddelerin miktarı çeşit ve özellikleri son yıllarda artış göstermiştir. Çevre kirliliğinin en önemli kaynaklarından birisi de tartışılmaz olarak endüstriyel kuruluşlardır. Sanayileşme ve gelişmenin sonucu olarak birçok sınai kuruluş, amacı doğrultusunda ve özellikle üretim faaliyetleri esnasında yeterli önlemleri almadan hava, su, ve toprağa verdikleri katı, sıvı veya gaz halindeki atık ve artıklarla çevreyi yoğun bir şekilde kirlletmektedir. Çoğu zaman hiç bir önlem alınmadan ve kontrolsüz bir şekilde alıcı ortamlara atılan bu atıklar, günümüzde büyük bir çevre sorununu beraberinde getirmektedir [1]. Atıkların kontrolü için devlet tarafından çıkarılan yasalar aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Çizelge 2.1 Çevre kirliliğinin kontrolü için çıkarılan yönetmelikler [2]

Yönetmeliğin Adı	Yönetmeliğin Resmi Gazetede yayımlandığı		Değişiklik Resmi Gazetede yayımlandığı	
	Tarih	Sayı	Tarih	Sayı
1. Çevre Kirliliğini Önleme Fonu Yönetmeliği	17.05.1985	18757	03.12.1987	19653
2. Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği	02.11.1986	19269	29.09.2000	24185
3. Gürültü Kontrol Yönetmeliği	11.12.1986	19308		
4. Gemi ve Deniz Araçlarına Verilecek Cezalarda Suçun Tespiti ve Cezanın Kesilmesi Usulleri ile Kullanılacak Makbuzlara Dair Yönetmelik	03.11.1987	19623	04.11.2000	24220
5. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği	04.09.1988	19919	12.12.1998 01.07.1999 04.01.2000 29.09.2000	23551 23742 23926 24185
6. Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	14.03.1991	20814	03.04.1991 22.02.1992 02.11.1994 15.09.1998 18.08.1999 29.04.2000 25.04.2002	20834 21150 22099 23464 23790 24034 24736
7. Çevre Şurası Yönetmeliği	14.09.1991	20991	26.06.1997	23031
8. Çevresel Etki Değerlendirmesi Yönetmeliği	07.02.1993	21489	23.06.1997 13.08.1999 14.04.2000 29.09.2000 26.10.2000 06.06.2002 16.12.2003 16.12.2004	23028 23785 24020 24185 24212 24777 25318 25672
9. Mahalli Çevre Kurulları Çalışma Usul ve Esasları Yönetmeliği	08.03.1993	21518	15.04.2004	25434
10. Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	20.05.1993	21586	24.06.1998	23382
11. Tehlikeli Kimyasallar Yönetmeliği (Zararlı Kimyasal Madde ve Ürünlerinin Kontrolü Yönetmeliği)	11.07.1993	21634	03.11.1999 20.04.2001 25.07.2001 06.11.2001	23865 24379 24437 24575
12. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	27.08.1995	22387	25.12.1996 15.06.1997 17.06.1997 25.09.1999 10.07.2001	22858 23020 23022 23827 24458
13. Ozon Tabakasının İnceltilen Maddelerin Azaltılmasına Dair Yönetmelik	25.07.1999	23766		

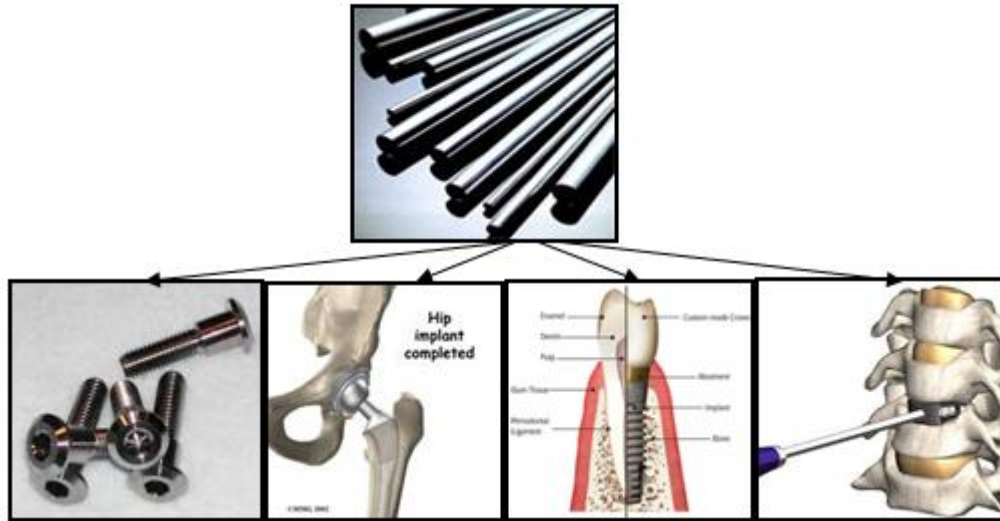
Çizelge 2.2 Çevre kirliliğinin kontrolü için çıkarılan yönetmelikler [2]

14.Çevre Düzeni Planlarının Yapılması Esaslarına Dair Yönetmelik	04.11.2000	24220	Danıştay Kararı ile iptal edilmiş olup temziye gidilmiştir.	
15. Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği	10.12.2001	24609		
16.Nesli Tehlikede Olan Yabani Hayvan ve Bitki Türlerinin Uluslararası Ticaretine İlişkin Sözleşmenin Uygulanması Dair Yönetmelik (CİTES)	27.12.2001	24623		
17. Çevre Denetimi Yönetmeliği	05.01.2002	24631	24.07.2002 30.01.2003	24825 25009
18. Sulak Alanların Korunması Yönetmeliği	30.01.2002	24656		
19. Çevre ve Orman Bakanlığı Personelinin Görevde Yükselme Esaslarına Dair Yönetmelik	07.01.2004	25339		
20. Çevre ve Orman Bakanlığı Merkez Teşkilatının Görevleri Çalışma Esas ve Usulleri Hakkında Yönetmelik	16.01.2004	25348		
21. Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği	21.01.2004	25353		
22. Tarımsal Kaynaklı Nitrat Kirliliğine Karşı Suların Korunması Yönetmeliği	18.02.2004	25377		
23. Çevre ve Orman Bakanlığı Hizmet İçi Eğitim Yönetmeliği	29.02.2004	25388		
24.Hafriyat Toprağı, İnşaat ve Yıkıntı Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği	18.03.2004	25406		
25. Çevre ve Orman Bakanlığı Döner Sermayeli İşletmeler Yönetmeliği	15.04.2004	25434		
26. Benzin ve Motorin Kalitesi Yönetmeliği	11.06.2004	25489		
27. Ambalaj ve Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği	30.07.2004	25538		
28. Çevre ve Orman Bakanlığı Teftiş Kurulu Yönetmeliği	09.06.2004	25487		
29. Ambalaj ve Ambalaj Atıklarının Kontrolü Yönetmeliği	30.07.2004	25538		
31. Akü Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği	31.08.2004	25569		
32. Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği	07.10.2004	25606		
33.Çevre ve Ormancılık Şurası Yönetmeliği	23.10.2004	25622		

2.2 Tıbbi Malzemeler

Tıbbi malzemeler insanda kullanıldıklarında asıl fonksiyonunu, farmakolojik, kimyasal, immünolojik veya metabolik etkiler ile sağlamayan ancak fonksiyonunu yerine getirirken bu etkiler tarafında desteklenebilen ve insan üzerinde bir hastalığın, yaralanmanın, sakatlığın tanısı, tedavisi, izlenmesi ve kontrol altında tutulması, hafifletilmesi veya mağduriyetin giderilmesi, anatomik veya fizyolojik bir işlevin araştırılması, değiştirilmesi veya yerine başka bir şey konulması, doğum kontrolü veya sadece ilaç uygulamak amacı ile üretilmiş, tek başına veya birlikte kullanılabilen amaçlanan, işlevini yerine getirebilmesi için gerekiyorsa bilgisayar yazılımı ile de

kullanılan ve cansız hayvanların dokularından da elde edilen ürünler dahil olmak üzere her türlü araç, alet, cihaz, aksesuar veya diğer malzemelerdir. Vücut içine yerleştirilebilir tıbbi cihazlar, tamamı veya bir kısmı, tıbbi veya cerrahi müdahale ile insan vücuduna, doğal bir vücut girişine veya boşluğuna yerleştirilen ve yerleştirildiği yerde kalması gereken aktif tıbbi cihazlardır [3]. Bunlar, özellikle metalik biyomalzemeler, ortopedik uygulamalarda eklem protezi, kemik yenileme malzemesi, yüz ve çene cerrahisinde, diş implantlarında, yapay kalp parçalarında, kalp kapakçığında, bel kemigi enstrümantasyonlarında, metal parçalarda, vidalarda, delikli vidalarda, vida pullarında, çivilerde, fiksator tellerinde, kalça plaklarında, anatomik plaklarda, açılı plaklarda, ve vücuda yerleştirilebilir cihazlarda v.b. yerlerde kullanılmaktadır [4]. Şekil 2.1’de vücut içinde kullanılabilen titanyum alaşımı metalik biyo malzemeler ve kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 2.1 Vücut içinde kullanılabilen tıbbi metalik biyomalzemeler

Dünya tıbbi cihazlar sektörünün değeri, 2003 yılı itibari ile 184 milyar Euro’yu bulmaktadır ve bu değer 2010 yılına yaklaştıkça artış göstermiştir. Vücuda yerleştirilebilir aktif tıbbi cihazlar AIMD (Active Implantable Medical Device Directive-90/385/EEC) Direktifi ile düzenlenmektedir [70]. Avrupa Komisyonu tarafından vücut içinde kullanılabılır aktif tıbbi malzemelerin tekrar kullanımı kısıtlanmış ve klinik açıdan doğru uygulama ile kusursuz malzeme standartları düzenlemesi sağlanmıştır. Bu düzenleme ile aktif tıbbi cihaz üretiminde hatalı olarak üretilen veya üretim sırasında açığa çıkan üretim atıkları da yıldan yıla artış

göstermiştir. Metal ve alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Metalik biyomalzeme üretiminde çeşitli malzemeler ve soy metaller kullanılmaktadır. Kristal yapıları, üstün mekanik özellikleri ve vücuda uyum göstermeleri bakımından metalik biyomalzemeler çok kullanılmaktadır. Geniş olarak kullanım alanları ortopedik uygulamalar ve diğer cerrahi uygulamalardır. Tıbbi uygulamalarda kullanılan en önemli biyomalzemeler, bazı metal ve alaşımlarından üretilen metalik biyomalzemeler, biyoseramikler, polimer biyomalzemeler ve kompozit malzemelerdir. Özellikle nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve imalat yöntemlerindeki (hızlı prototipleme) gelişmelere paralel olarak mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesine çalışılmaktadır [4]. Tıbbi uygulamalarda en yaygın uygulamaya sahip Ti6Al4V mikroyapısında α ve β fazlarını içerir. Mikroyapılarda görülen α fazı genellikle yapının % 60-90'ını oluşturur. α fazı hexagonal sıkı paketli (hcp) yapıdaki saf titanyumu karakterize eder ve 882 °C derece sıcaklıkta erir. β fazı bravais kafesine (hmk) sahip saf titanyumdur ve 1671 °C derece sıcaklıkta erir. Titanyuma alaşım elementlerinin eklenmesiyle mekanik ve fiziksel özellikleri iyileşir. Bunlar içerisinde özellikle Alüminyum, α fazına eğilimlidir ve bu alaşımın ergime derecesini β fazına doğru yükseltir. Bu sıcaklık β geçiş sıcaklığı olarak bilinir. Alaşıma, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo ve V gibi kararlı β fazlı elementler ilave edilince yapı β 'dan α 'nın ergime derecesine iner. Mikroyapı eş eksenli tane ya da β matris içinde uzun α taneleri şeklinde olur [5]. Çizelge 2.2'de Ti6Al4V alaşımının kompozisyonu verilmektedir.

Çizelge 2.3 α fazlı Ti6Al4V alaşımının bileşimi

Element	% Oran
C	<0.008
Fe	<0.25
N ₂	<0.05
O ₂	<0.2
Al	<5.5
V	<3.5
H ₂	0.0375
Ti	Diğer

Titanyum alaşımları yüksek polarizasyon direnci gösterirler ve korozyon etkilere karşı dayanıklı olup, hücreler üzerine olumsuz bir etkisi yoktur. Nikel, hücrelerin yaşamını azaltmaktadır. Titanyum ve titanyum alaşımlarının biyolojik özellikleri iyi olup, düşük elektrik iletkenliği vardır [5]. Bu alaşımların oda sıcaklığında, yüzeyinde kısa sürede

yoğun bir oksit tabakası oluşmaktadır. Bu oksit tabakası yoğun elektron akısını ve iyonların geçişini önler. Metalik biyomalzemeler için düşük çözünürlük ve yüksek termodinamik denge arzu edilir. Medikal uygulamalarda en çok Ti6Al4V alaşımı kullanılmaktadır. Titanyumun biyolojik uygunluğu, korozyon direncinin yüksek oluşu ve elastisite modülünün kemiğin elastisite modülüne yakın olması sebebi ile uzun ömürlü implantlara imkan sağlamaktadır. Yoğunlukları düşüktür (4.5g/cm^3). Isıl işleme özellikleri iyileştirilebilir [4]. Bu özellikleri sebebi ile sanayide geniş kullanım alanı bulan titanyum alaşımları üretim sırasında atık bırakmaktadır. Kullanılmayan alaşım talaşları değerlendirme alanı bulamamaktadır ve tekrar vücut içerisinde kullanılmak üzere işlemden geçirilmesi yasaktır. Bu tezde kullanım alanı bulamayan atık talaşların incelenmesi ve endüstride kullanılan bir malzeme üretimi üzerine araştırması yapılmıştır.

2.3 Titanyum Esaslı Alaşımların Üretim Atıkları

Bugün için, metalik biyomalzemeler olarak en fazla uygulama alanı bulan metal ve alaşımları: paslanmaz çelikler, titanyum ve titanyum alaşımları, kobalt-krom alaşımları, tantal alaşımları, nikel-titanyum alaşımları, amalgam ve altın'dır. Platin (Pt), tantal (Ta) ve zirkon (Zr) gibi elementlerin mekanik dayanımlarının düşük olması nedeniyle implant olarak kullanım alanları sınırlıdır [6]. Yük taşıyıcı olarak en yaygın olarak kullanılan metalik malzemeler, paslanmaz çelikler, Co-Cr-Mo alaşımları ile titanyum ve titanyum alaşımlarıdır. Titanyum ve titanyum alaşımları düşük yoğunlukları, yüksek sıcaklıklardaki mükemmel mekanik özellikleri ve yüksek korozyon dayanımlarından dolayı, elektrik enerjisi endüstrisi, nükleer enerji, petrokimya, otomotiv, uzay araçları ve özellikle medikal endüstride oldukça fazla uygulama alanına sahiptirler [5]. Son yıllarda titanyum ve titanyum alaşımlarının, medikal ve dental uygulamasında ciddi bir artış görülmektedir. Metalin, dayanıklılık ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve göreceli hafif oluşu, yüksek ısılara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci kullanımın bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur. Son otuz yılda metalin yeni işleme yöntemlerinin gelişimine paralel olarak biyomedikal ürünlerdeki kullanımı artmaktadır. Bugün titanyum ve alaşımları protez eklem, cerrahi splint, damar stentler ve bağlayıcıları, dental implant, kuron köprü ve parsiyel protez yapımında kullanılmaktadır [6]. Endüstriyel kullanımı bu kadar artış gösteren titanyum alaşımı, üretim sırasında da

kullanımına orantılı olarak daha fazla üretilmekte ve buna paralel olarak da üretim atıkları artış göstermektedir. Üretim sırasında açığa çıkan Ti6Al4V talaşları Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2.2 Ti6Al4V atık talaşları

Türkiye genelinde medikal malzeme üretimi yapan 65 dolayında şirket bulunmaktadır. Her birinden ayrı ayrı meydana gelen üretim atık talaşları yeniden kullanılamamaktadır ve atık metal olarak çevreye olumsuz etkileri bulunmaktadır. Meydana gelen medikal malzeme atıkları çevreye katkı sağlayarak değerlendirilmesi amacı ile araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Atık malzemelerin özellikleri incelenerek endüstride kullanılacak farklı malzemeler hazırlanabilmektedir. Ayrıca bu tez çalışmasıyla 2007-2013 yıllarını kapsayan 1.07.2006 tarih ve 26215 sayı ile resmi gazetede yayınlanan dokuzuncu kalkınma planı kapsamında bulunan ve aşağıda belirtilen;

471. Madde kapsamında evsel nitelikli olmayan atıkların üretimi azaltılacak atık türüne ve ülke koşullarına uygun toplama, taşıma, geri kazanım ve bertaraf sistemleri oluşturulacaktır.

Maddesine göre meydana gelen bu atık talaşların değerlendirilmesi ile endüstrinin bir kolu olan tıbbi cihaz üretim sektöründe atık kontrolü sağlanacaktır [6],[71].

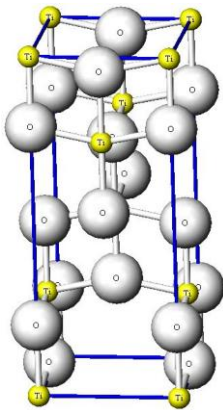
TİTANYUM DİOKSİT (TiO₂)

Titanyum dioksit (TiO₂) dünyada en yaygın kullanılan beyaz pigmenttir. Karşılaştırıldığı zaman sadece elmaslar titanyum dioksitten daha fazla ışığı kırma özelliğine sahiptirler. Kırılma göstergesi, ışığın eğilebilme kabiliyetinin ölçümüne denmektedir. Bu sayede donukluk ve örtme kabiliyeti sağlanır [67]. Bu özelliği ile titanyum dioksit, yüzey kaplamak için beyaz renk olarak, ürünlerde katmanları ayırmak amacıyla ve diş macununda beyazlatıcı ajan olarak kullanılır. TiO₂, kozmetikte kalınlaştırıcı, beyazlaştırıcı, yağlayıcı ve güneş ışınlarını kesici bir madde olarak da kullanılan bir mineraldir. Cildi UVA ve UVB radyasyonundan korur ve cildi tahriş etme riski yoktur. Işığın katalizör etkisi yani foto kataliz uygulamasının bilinen en yaygın kullanımı çevre kirliliğinin temizlenmesidir. Böylelikle ışık ve uygun malzeme bir araya getirildiğinde, temizleme işlemi kendiliğinden oluşmaktadır. Gündüzleri çevremizdeki UV yayılımı santimetre kareye ortalama bir miliwat civarındadır. Bina içlerinde kullanılan ışıktaki ise bu oran binde birine düşer. Bu oranda UV ışınları bile uygun yapıda titanyum dioksit ile bir araya geldiğinde temizleme süreci başlar [67]. Ancak, foto katalitik etki için kullanılan titanyum dioksit ile boya, kozmetik ve gıda sanayilerinde kullanılanların yapıları farklıdır. Titanyum dioksit'in foto katalitik etkisi ışıqla bir araya geldiğinde temas ettiği organikleri parçalama şeklinde olmaktadır. Bu durum pozitif anlamda kullanıldığında çevremizdeki havada, suda ve çeşitli yüzeylerin üzerindeki istenmeyen organiklerin yok edilmesi anlamını taşımaktadır [8],[9].

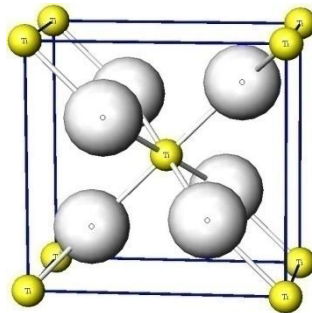
3.1 TiO₂'nin Yapısı

3.1.1 TiO₂'nin Fiziksel Yapısı

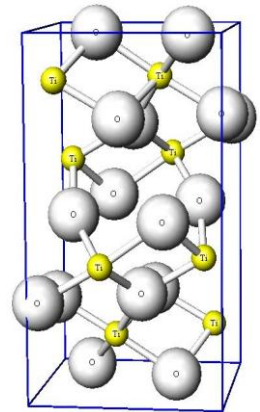
TiO₂, doğada kristal ve amorf yapıda bulunmaktadır. Başlıca üç kristal mineral yapısı vardır: anatase, rutil, brokit. Bunların yanı sıra, brokit minerali anatase ve rutile göre doğada az bulunmaktadır ve kullanım alanları karşılaştırıldığında anatase ve rutile göre oldukça kısıtlı kullanım alanına sahiptir [9, 10]. Brokit, fotokatalizör olmadığı için, yaygın olarak çalışma alanı bulan fotokatalitik işlemlerde dahi kullanılmamaktadır. Rutil ve anatase fazları genelde fotokatalizör olarak kullanılmakta, ancak bu ikisinden anatase fazdaki TiO₂'nin en fazla fotokatalitik etki gösterdiği bilinmektedir. Rutil ve anatase yapısı TiO₆ oktahedral zincir yapısıyla açıklanabilir. Anatase, rutil ve brokit'in bravais kafesleri Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Rutil ve anatase kristal yapısı her bir sekizyüzlü yapının deformasyonu ve oktahedral zincirde toplanan örnekleriyle birbirinden ayrılırlar [67]. Hepsisi oktahedral TiO₆ yapısını içermektedir, fakat bağlanmaları farklıdır ve bu da fazların farklılığını göstermektedir. Örneğin rutilin kristal kafes sabitleri $a=0.459$ nm, $c=0.296$ nm iken anatase kristal kafes sabitleri $a=0.379$ nm ve $c=0.951$ nm'dir. Brokitte ise $a=0.543$ nm, $b=0.916$ nm ve $c=0.513$ nm olmaktadır [11, 12]. Şekil 2.3, 2.4, 2.5 de sırası ile anatase, rutile, brokit yapıları görülmektedir.



Şekil 3.1 Anatase Yapısı



Şekil 3.2 Rutil Yapısı



Şekil 3.3 Brokit Yapısı

Rutil kristallerindeki oktahedral yapısı düzenli değildir ve hafif ortorombik bükülme göstermektedir. Anatase'deki oktahedral yapı ortorombik şekilden daha az olan bir

simetride önemli oranda bozulmuştur. Anatas formundaki Ti-Ti arasındaki bağ uzunluğu (3.79 Å ve 3.04 Å) rutil formundakinden (3.57 Å ve 2.96 Å) daha büyükken, Ti-O arasındaki bağ uzunluğu ise (1.934 Å ve 1.980 Å) rutil ile kıyaslandığında (1.949 Å ve 1.980 Å) daha kısadır [10, 13]. Kafes yapısındaki bu fark TiO_2 'nin iki formu arasında farklı elektronik bant yapısına ve kütle yoğunluklarına sebep olmaktadır. İşte anatas TiO_2 'nin rutil TiO_2 'den daha aktif olmasının nedenlerinden biri budur. Termodinamik hesaplamalara dayanan kalorimetrik veriler tüm sıcaklıklarda ve 60 kbar basınca kadar rutil fazın en kararlı kristal formu olduğunu öngörmektedir [14]. Kristalin yüzey enerji etkilerinden dolayı kristal formların kararlılıkları kristal boyutlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Çünkü kristallerin yüzey serbest enerjileri ve yüzey gerginlikleri tanecik boyutlarına bağlıdır. Örneğin her üç kristal formun tanecik boyutlarının eşit olduğu durumlarda 11 nm'nin altındaki tanecik boyutlarında anatas formu en kararlı iken, 11–35 nm aralığında brookit formu kararlı hale geçer. 35 nm'nin üzerindeki tanecik boyutları için ise rutil formu kararlılık gösterir. TiO_2 nin rutil fazı volkanik kayalarda yaygın olarak bulunmaktadır [15]. Bu nedenle de TiO_2 'nin bu formu pigment, boya ve kozmetik gibi endüstriyel alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Anatas TiO_2 düşük sıcaklıkta kararlı olma eğilimindedir ve yüksek sıcaklıkta rutil formuna dönüşmektedir. Yapısal şekillerden görüldüğü gibi rutil kristal kafes birimleri anatas fazından daha kısadır fakat daha geniştir. Bu yüzden spesifik çekimi anatas fazından daha büyüktür. Rutilin sertliği de yine bu kristal örgüsüyle açıklanabilir. TiO_2 anatas forma iken Ebg 3.2 eV ve TiO_2 rutil formdayken Ebg 3.0 eV'dir. Bu değerler kullanılan ultraviyole ışığı için sırasıyla, 388 nm ve 413 nm dalga boyuna karşılık gelmektedir. Değerlik bant enerjileri anatas ve rutil faz için de aynıdır ve, anatas kristal formunun iletkenlik bant enerjisi, diğer kristal formunkinden yaklaşık 0.2 eV kadar daha büyüktür. Rutil kristal yapısının, 413 nm'ye karşılık gelen görünür bölgede fotokatalitik aktivite göstermesi bir avantaj gibi görünse de, kristal bozukluklarının anatas- TiO_2 ile kıyaslanamayacak kadar fazla olması nedeni ile uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresinin çok kısa olması etkin bir fotokatalizör olarak kullanılamamasına neden olmaktadır. Bu da, anatas TiO_2 'deki iletkenlik bant elektronlarının rutil TiO_2 'den daha fazla indirgeme gücü olduğu anlamına gelir [16]. Bunda en önemli etken, rutil kristal yapısındaki bozukluktur. Bu bozukluklardan dolayı rutil fazın yüzeyde adsorbe olmuş miktarı da düşüktür. Bu da

fotokatalitik aktivitenin düşmesine neden olmaktadır Kristal yapı ne kadar düzenli ise (anatas fazındaki yapısal dizilim gibi) fotokatalitik aktivite o kadar iyi olmaktadır [16].

3.1.1.1 TiO_2 'nin Kırılma İndisi

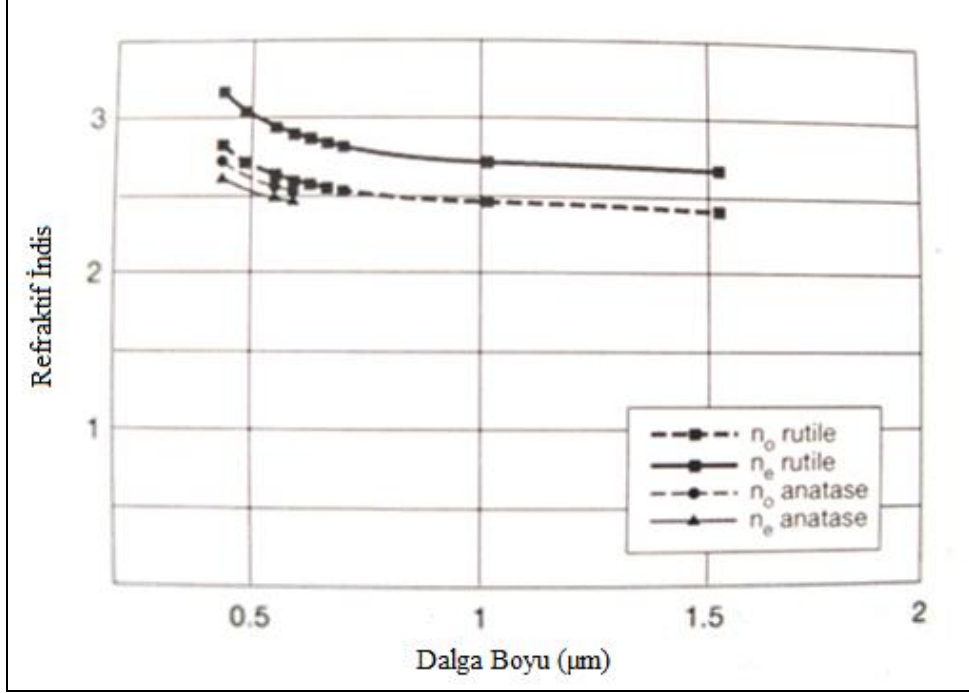
TiO_2 'nin sahip olduğu yüksek kırılma indisi, 380 nm-700 nm dalgaboyu arasında görünür bölgedeki absorpsiyon (soğurma) ilişkisiyle ölçülebilir. Çizelge 3.1'de TiO_2 'nin rutil, anatas ve brokit formda kristalografik ve fiziksel özellikleri verilmektedir.

Çizelge 4.1 Rutil, Anatas ve Brokitin Kristalografik ve Fiziksel özellikleri [50]

	Rutile	Anatas	Brokit
Kimyasal Formül	TiO_2	TiO_2	TiO_2
Kristal Yapı	Tetragonal	Tetragonal	Ortorombik
Bravais Kafesi	Hacim merkezli tetragonal (bct)	Hacim merkezli tetragonal (bct)	Basit Ortorombik (so)
a (nm)	0.4594	0.3785	0.9184
b (nm)	0.4594	0.3785	0.5447
c (nm)	0.2958	0.9514	0.5245
Elementer Hücre Hacmi (nm^3)	62.07	136.25	257.38
Molar Hacim (cm^3/mol)	18.693	20.156	19.377
Yoğunluk (g/cm^3)	4.2 - 4.3	3.8 - 3.9	3.9 - 4.1
Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	1830 - 1850	Rutil forma geçiş	Rutil forma geçiş

Rutile ve anatasın her ikisi için de olağan (n_0) ve olağanüstü (n_e) ışınların kırılma indisleri dalga boyu bağımlıdır. Figürde görüldüğü gibi kırılma indeksleri absorpsiyon çizgileri boyunca yükselme gösterir. Bu titanyum gibi dielektrik bir malzeme için oluşturma normal bir davranıştır. Rutil “pozitif kristal” ($n_0 < n_e$) olarak adlandırılırken anatas ise “negatif kristal” ($n_0 > n_e$) olarak adlandırılır. Anatasın kırılma indisi rutilin kırılma indisinden daha azdır.

Rutil ve Anatasın normal-yüksek kırılma indislerinin dalgaboyu bağımlılığı Şekil 3.4'te verilmiştir [50].



Şekil 3.4 Rutil ve Anatasın normal-yüksek kırılma indislerinin dalgaboyu bağımlılığı

Bu noktada rutil veya anatasın partikül boyutları her ne kadar 0.2 µm -0.3 µm arasında olsa da olağan ve olağanüstü ışınları ayırt etmek mümkün değildir. Normalde görünür bölge spektrumunda rutil için kırılma indisi 2.7 dir ve anatas için kırılma indisi 2.55 dir.

3.1.1.2 TiO₂'nin Polarize Olma Özelliği

Yüksek kırılma indisi, kristal kafesteki bağlayıcı elektronların kolay polarize olmasının bir sonucudur. Bu elektronlar esas olarak kristal yapıdaki oksijen atomlarının etrafına ayrılmış şekilde bulunurlar [50]. Lorenz-Lorentz eşitliğine göre,

$$A = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M}{N \rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \quad (3.1)$$

n = kırılma indisi (rutil: 2.7)

M = Molekül Ağırlığı (Titanyum Dioksit 79.9 x 10⁻³ kg/mol)

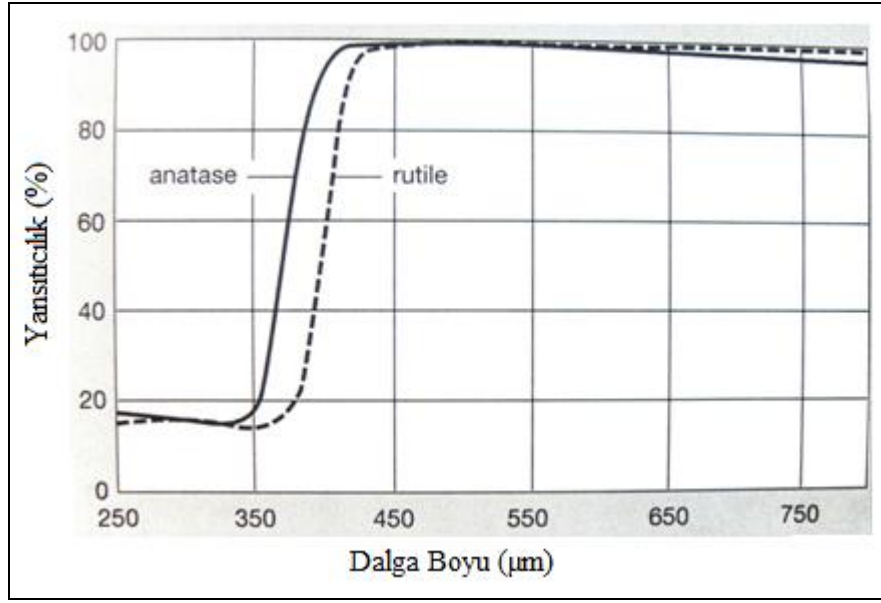
ρ = Yoğunluk /Rutil: 4.2 x 10⁻³ kg/m³)

N = Avogadro Sayısı (6.0221367 x 10²³ mol⁻¹)

Rutilin polarize olma özelliği yukarıda denkleme göre hesaplandığında $0.51 \times 10^{-23} \text{ m}^3$ olarak bulunur.

3.1.1.3 TiO_2 'nin Soğurma Spektrumu

Şekil 3.5 TiO_2 anatas ve rutil formlarının UV-Vis Spektrasını göstermektedir [50].



Şekil 3.5 Tablet halde preslenmiş anatas ve rutilin UV-Vis spektrası [50]

Yansıma eğrilerinin diferansiyelinden kırılma eğrileri ve absorpsiyon bantlarının net yeri bulunabilir. Rutilin dalga boyu $\lambda = 397 \text{ nm}$ ve anatasın dalga boyu 377 nm olarak grafikten bulunabilir. Şekil üzerinden sayısal olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirtilen dalga boyları elde edilir [50].

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.2)$$

h = Planck sabiti ($6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$)

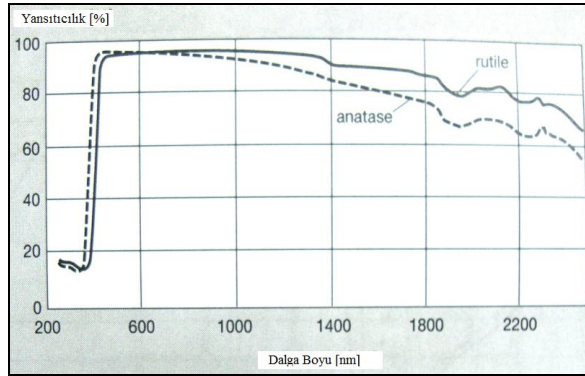
c = Işık hızı ($2.99793 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$)

Denkliğe göre E , absorpsiyon prosesinin enerjisi, $50 \times 10^{-20} \text{ Joule}$ rutil için hesaplanır. Anatas için bu değer $52.7 \times 10^{-20} \text{ Joule}$ olarak hesaplanır. Bu enerji değeri istenirse elektron Volt olarak hesaplanabilir. Bu durumda, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ alınırsa rutil için bant aralığı 3.127 eV ve anatas için 3.289 eV olarak bulunur. Genel olarak bir çok

kaynakta rutil için bant aralığı 3.03 eV ve anatas için bant aralığı 3.15 eV olarak verilmektedir. Ve bu değerler 415 nm ve 385 nm ye karşılık gelmektedir. Bu dalg boyları ekstrapolasyon yöntemi ile kıvrılma eğrilerinin sağ ve sol tarafında kalan alandan bulunur [50].

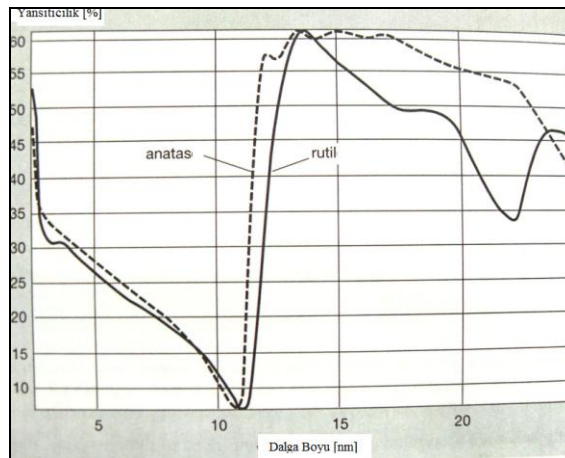
3.1.1.4 TiO_2 'nin Yansıma Özelliği

Şekil 3.6'da anatas ve rutilin 700 nm ile 2500 nm arasındaki UV-Vis/NIR eğrisi görülmektedir [50]. Yakın Infrared rejiminde anatas rutile kıyaslandığında genişlemiş bir pik göstermektedir.



Şekil 3.6 Tablet halde preslenmiş anatas ve rutilin UV-Vis/NIR spektrası [50]

Rutil 1300 nm yi aşınca absorplama özelliği göstermektedir. Ne anatas ne rutil, NIR spektrasında karakteristik absorpsiyon bantları göstermezler. 2.5µm ve 25 µm aralığındaki (Infrared, IR) anats ve rutilin yansıma spektrumları Şekil 3.7'de görülmektedir [50].

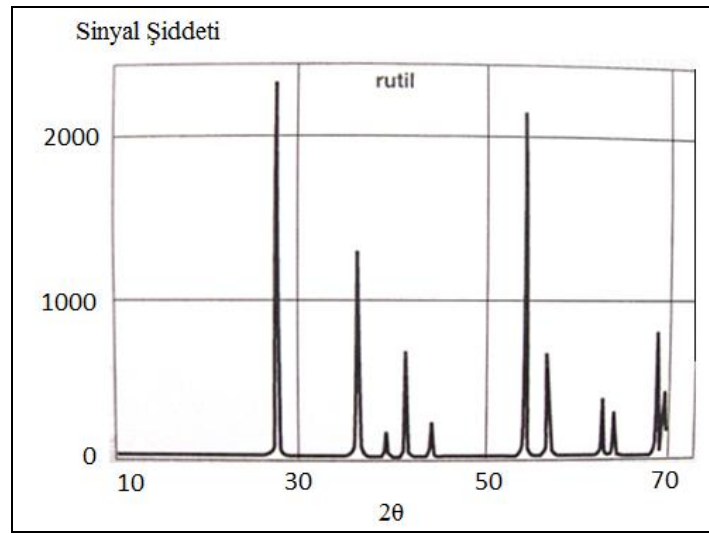


Şekil 3.7 Tablet halde preslenmiş anatas ve rutilin IR-Spektası [50]

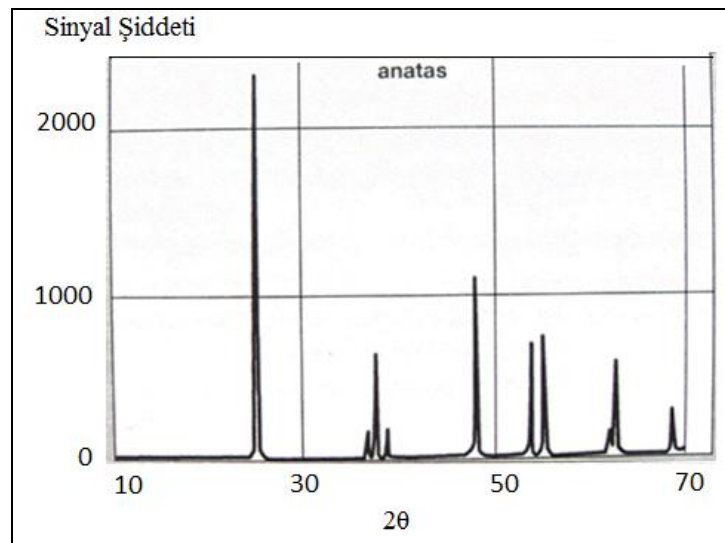
Şekilde incelendiğinde $5\mu\text{m}$ de ışığın ortalama %27 si yansımaktadır. Bir sonraki absorpsiyon incelendiğinde %0 yansıma görülmektedir ve bu noktada dalga boyu $10.75\mu\text{m}$ olarak görülmektedir. Her ikisinin birden $11\mu\text{m}$ noktasında reflektans değerlerinin %0 olduğu görülmektedir. Yansıma değerleri dalga boyu $15\mu\text{m}$ 'ye ulaştığında tekrar yükselmektedir.

3.1.1.5 TiO_2 Minerallerinin X Işınları Difraktometre (XRD) Spektral Ölçümleri

Rutil ve anatas XRD spektralarında kesin olarak ayırım gösterirler. Sırası ile Şekil 3.8 ve Şekil Şekil 3.9'da rutil ve anatasın gösterdiği XRD pikleri görülmektedir.



Şekil 3.8 Rutilin X Işınları Difraktometre (XRD) Paterni [50]



Şekil 3.9 Anatasın X Işınları Difraktometre (XRD) Paterni [50]

Anatas ve Rutil $2\theta=20^\circ$ ile 70° aralığında kristal fazlara ait difraksiyon pikleri göstermektedir. Aşağıda $2\theta=20^\circ$ ölçümlerinde çekilmiş XRD piklerinin yerleri ve yoğunlukları gösterilmektedir.

Çizelge 3.2 Rutil ve Anatas Minerallerinin $2\theta=20^\circ$ ile 70° Aralarındaki XRD Şiddetleri [50].

Anatas		Rutil	
2-Theta (degrees)	Rel.Şiddet (%)	2-Theta (degrees)	Rel.Şiddet (%)
25.289	100	27.436	100
36.949	10	36.087	50
37.791	20	39.183	8
38.566	10	41.226	25
48.052	35	44.048	10
53.902	20	54.313	60
55.065	20	56.651	20
62.109	4	62.739	10
62.688	14	64.030	10
68.770	6	65.485	2
70.317	6	69.005	20
74.024	2	69.791	12
		72.413	2
		74.403	1

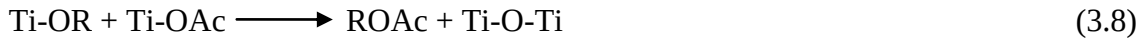
3.2 TiO_2 'nin Sentez Yöntemleri

3.2.1 Çözelti Prosesleri

TiO_2 sentezi için kullanılan en yaygın çözelti fazı yöntemleri solvatermal metot, sol-gel metodu, mikroemülsiyon metodu, elektrokimyasal sentez metodu ve yanma işlemleridir. Sıvı faz yöntemleri özellikle ince filmlerin sentezlenmesi için son derece elverişli yöntemlerdir. Bu yöntemler homojen materyallerin üretilmesine, stokiyo metrinin korunmasına ve kompozit materyallerin üretilmesine olanak sağlayan birçok avantaja sahiplerdir.

3.2.1.1 Sol-gel Yöntemi

Sol-gel prosesi, jelleşme-dehidrasyon yöntemi olup, sıvı damlacıkları tozun üretimi için kullanılacak olan jelli yapıya dönüştürülmesidir [17]. Yöntem üç boyutlu ağ şeklinde yayılmış inorganik maddelerin (gel) koloidal veya moleküler olarak solüsyon (sol) içerisinde oluşmasını kapsar. Bu yöntemle çok değişik metotlar kullanılarak homojen küresel partiküller ve tozlar üretilebilir [17]. Polimerizasyon tamamlandığında ve solvent ortamdan uzaklaştığında sıvı sol un katı jel faza geçişine neden olur. Sol-gel yöntemi ile TiO₂ üretiminin tepkimeleri aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.



Et: Etil Alkol, Ac: Asetik Asit, R: Radikal

3.2.1.2 Çöktürme Prosesleri

Çöktürme prosesleri, bir organik metal tuzlarının (örneğin, klorür, nitrat, veya oksiklorür) su içinde çözülmesidir. Su içinde metal iyonları Al(H₂O)³⁺ ve Fe(H₂O)³⁺ gibi metal hidratlar formunda bulunurlar. Bunlar temel çözeltiye eklenerek NaOH ya da NH₄OH şeklinde hidroliz edilirler. Çözeltideki OH⁻ iyonları konsantrasyonunu arttırmak için metal hidroksit ya da sulu metal oksit şeklinde çöktürülüp, hidroliz ürünleri yoğunlaştırılır. Çökelti önce yıkanır, filtre edilir ve kurutulur. Kurutulmuş toz, sonra metal oksit fazın son kristal halini elde etmek için kalsine edilir [18,19].

3.2.1.3 Su Yağ Mikroemülsiyon Yöntemleri

Tek biçimli ve büyüklüğü kontrol edilen metal nanoparçacıklar, yarı iletkenler ve metal oksitler su-yağ (W/O) mikro emülsiyon metodu ile üretilirler. W/O mikro emülsiyon metodunda, yüzeyde stabilize edilen nano boyuttaki su damlaları, yağ fazında dağıtılır.

Nano boyuttaki su parçacıkları mikro reaktör gibi davranır, partikül formunu şekillendirir ve nanopartiküllerin büyüklüklerinin kontrol edilmesine yardımcı olur. Bu proseste genellikle, partiküller nano boyutta ve tek şekillidir. Çünkü, su damlacıkları tarafından stabilize edilen yüzey molekülleri, nano partiküllerin yüzeyinde adsorblanır [20]. Mikroemülsiyon metodu nano boyutta TiO_2 tozu üretmek için en çok tercih edilen yöntemler arasındadır. Aglomerasyon ve flokülasyon minimum seviyede olmaktadır [21].

3.2.1.4 Hidrotermal ve Solvotermal Yöntemler

Hidrotermal ve solvotermal yöntemler normal şartlarda çözünmeyen maddeleri çözebilmek ve tekrar kristalize etmek amacı ile yüksek ısı ve basınç altında mineral yapılı ya da su bazlı çözücülerde heterojen tepkimelerin gerçekleştirildiği yöntemlerdir [22,23]. Günümüzde çok büyük sayıda yeni materyaller hidrotermal sistem kullanılarak sentezlenmektedir [23]. Bu sisteme giderek artan ilginin sebebi, yüksek reaktivite, kolay çözgen kontrolü, metastabil fazların oluşumu, az hava ve çevre kirliliği ve de düşük enerji harcaması gibi avantajlarından dolayıdır. Solvotermal sentez, zeolit gibi inorganik katıların hazırlanmasında kullanılır [24].

3.2.1.5 Yüksek Kaynama Noktalı Çözeltilerde Tepkime Yöntemi

Yüksek kaynama noktalı çözeltilerde tepkime yöntemi, iyi tanımlanmış yarı iletken nanokristallerin sentezinde kullanılır. Bu metot yüksek kuantum özellikleri kazandırılmış, yuvarlak kabuk yapılı materyallerin üretimi için kullanılmaktadır.

3.2.2 Nano Taneciklerin Buhar Fazında Sentezi

Nano parçacıkların üretilme tekniği olarak gaz yoğunlaşması, nano parçacıkların gaz fazı içinde oluşmasını ifade eder. Genel proses gelişen oksihidrojen tepkimesi (yüksek sıcaklık tepkimesi) ile su etkisi altında gaz şeklindeki metalik kloridlerin hidrolizini içerir. Tepkime ürünleri oksitleri ve geri dönüşümü olan hidroklorik asitleri içerir. Tozlar genellikle geniş yüzey alanına sahiptir. Örneğin, TiO_2 için yüzey alanı yaklaşık $50 \text{ m}^2/\text{g}$, partikül boyutu yaklaşık olarak 21 nm 'dir. Bu teknikte buhar genel olarak termal yöntem, lazer, elektron ışını, buharlaşma ile oluşturulur [25,26].

3.2.2.1 İnerit Gaz Yoğunlaşması Yöntemi (IGY)

Genel anlayış olarak, gaz yoğunlaşma prosesi düşük basınçta, önemli ölçüde partikül boyutu, şekli ve yığılma derecesini kontrol edebilir. Örneğin metal atomları, ısı kaynağına girdiğinde gaz atomlarıyla çarpışmaları sonucu kendi enerjilerini kaybederler. Bunun sonucunda 10 nm büyüklüğünde ya da daha küçük nanoparçacıklar oluşur [27].

3.2.2.2 Plazma Temelli Sentez Yöntemi

Termal plazma, bir ısı kaynağı olarak erimiş elementlerin ya da bileşikler topluluğunda boşlukları doldurması için kullanılır. Gerçekte, tabakaları korumak için altlık üzerindeki maddeye plazma püskürtülmesi prosesleri endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.2.2.3 Sprey Piroliz Yöntemi

Sprey piroliz, gaz fazı prosesi ile çöktürme yöntemlerinin birleşimidir. Proses birbirinden ayrı damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisinden oluşumunu, ısı parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir 100 ile 1000 nm boyutlarındaki spiral ve yoğun (sık) partiküller bu metotla geniş bir hacim içerisinde şekillendirilir [28].

3.2.2.4 Yarı İletken Partiküllerin Gaz Fazı Sentez Metodu

Yarı iletken nano partiküllerin sentezinde pek çok gaz fazı metodu, tozların atmosferik ya da düşük basınçta evaporasyonunu (buharlaştırılması) veya iki elementel komponentin birlikte evaporasyonunu, örneğin çinko metali ile sülfürün- içerir. Bu teknolojilerin genellikle kullanımı, 10 ila 200 nm büyüklüğünde geniş tortu partiküllerin dağılmasını sağlamaktır.

3.2.3 Katı Hal Sentezi

Katı hal sentezinde, hidroksit, karbonat, sülfat vb. çok iyi bilinen kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesini takiben sıcaklıkla birlikte materyal oksitlere dönüşürler. Sıcaklığa ve

zamana bağılı olarak gevşek yapıda, aglomere olmuş veya kekleşmiş yapılar elde edilir. Bu ürünler öğütülerek istenen boyutlarda toz elde edilir. Bu yöntemle 30 nm boyutlarında tanecikler üretilebilmektedir [29].

3.2.4 Orta Yapı Sentezi

Buhar fazından ya da çözeltiden tortu olarak kalan geniş miktardaki malzemenin hazırlanmasında tepkime alanı için matris kullanımı tanımlanmıştır. Zeolit, tabaka halindeki katılar, moleküler eleme, misel/mikroemülsiyon, jeller, polimerler ve camlar ana kalıbı oluştururlar. Matris (billur), mesoscopic zinciri oluşmasını sağlar. Bunun sonucunda kristaller kesin belli bir boyuta kadar büyür.

3.3 TiO₂'nin Kullanım Alanları

Titanyum dioksitin dünya çapında yıllık üretimi 4 milyon tondan fazladır (Natura NC, Funaga N, No MG, 1998). TiO₂ boya (toplam üretimin %51'i), plastik (%19), kağıt (%17) endüstrileri başta olmak üzere pek çok alanda kullanılır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde ve değişik titanat pigmentleri yapımında kullanılır. Titanyum dioksitin kimyasal maddelere dayanıklılığı çok fazladır, toksik özelliği yoktur, maliyeti düşüktür ve daha birçok olumlu özellikleriyle kullanımı gittikçe artmaktadır. Işığı çok iyi kırma özelliği nedeniyle silikonlu güneş pillerinde, yansımayı engellemesi nedeniyle de ince-film optik aletlerde kullanılır. Gaz sensörü olarak (elektrik iletkenliğinden dolayı) yüksek sıcaklıklarda oksijen ve CO konsantrasyonlarının, aynı zamanda CO/O₂ ve CO/CH₄ oranlarının belirlenmesinde kullanımı oldukça başarılıdır. TiO₂ insan vücuduyla da uyumlu bir maddedir, bu nedenle biomalzeme (kemik bileşeni ve mekanik destekleyici) olarak kullanılır [30]. Sırası ile TiO₂'nin kullanım alanları aşağıdaki şekilde açıklanabilir:

- 1.Fotokataliz olayları–suyun bozunması, H₂O'nun kısmi oksidasyonu, NH₃'ün üretimi,
- 2.Fotoelektrokimyasal solar hücrelerinde solar enerji dönüşümleri,
- 3.Fotovoltaik cihazlar,
- 4.Gaz sensörleri,
- 5.Kozmetik,

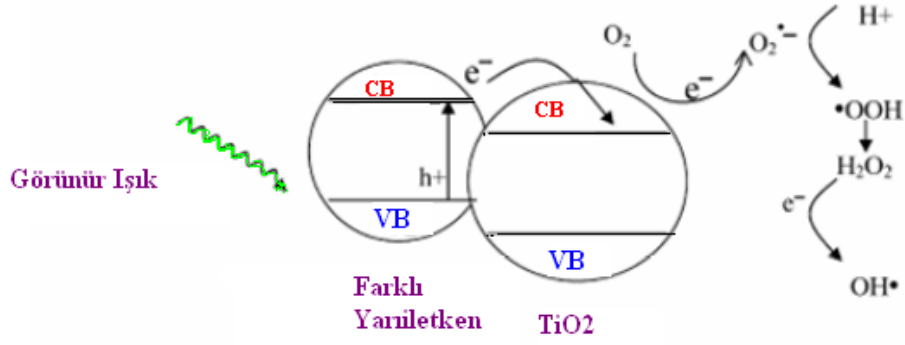
6. Hava kirliliğinin giderilmesi,
7. Atık suyun arıtılması
8. Boya sektörü
9. Seramikler için parlatici boyalar
10. Dolgu maddeleri gibi pek çok uygulama alanı vardır.

3.4 TiO_2 'nin Modifikasyon Yöntemleri

TiO_2 'in geniş bir bant boşluğuna sahip olmasının yanı sıra ışık ile etkileşmesinin sonucunda oluşan elektron-hol çiftinin rekombinasyon hızı da yüksektir. Bu durum TiO_2 'in fotokatalitik aktivitesini sınırlamaktadır. Bu nedenle birçok araştırmacı TiO_2 katalizörlerinin elektronik özelliklerini modifiye ederek, absorpsiyon bölgesini görünür alana kaydırırken, aynı zamanda elektron-hol çiftinin rekombinasyon hızını azaltabilecek çeşitli yöntemler geliştirmişlerdir [14]. Bu modifikasyon yöntemlerinden en önemlileri TiO_2 'in farklı bir metal oksit yarıiletkeni ile birleştirilmesi, TiO_2 'in metal iyonlarıyla ya da metal olmayan anyonik türlerle doplanmasıdır. Bunların yanı sıra metal biriktirme, iyon implantasyonu ve hidrojen plazma uygulamaları gibi çeşitli modifikasyon tekniklerinin de varlığı bilinmektedir [14].

3.4.1 TiO_2 'in farklı bir metal oksit yarıiletken ile birleştirilmesi

TiO_2 yarıiletkeni, kendisinden daha dar bant boşluğuna sahip ve görünür ışığı absorplayabilen farklı bir metal oksit yarıiletkeni ile birleştirilebilmektedir. Bu tekniğin temel prensibi dar bant boşluklu yarıiletkenin ışığı absorplamasıyla Valens banttaki (VB) elektronun iletkenlik bandına (CB) uyarılmasına ve buradan da TiO_2 'in iletkenlik bandına geçmesine dayanmaktadır [31]. Böylece elektronlar TiO_2 'in yüzeyine doğru hareket ederek aktif yükseltgenmiş türlerin oluşmasını sağlamaktadır [32]. Aşağıda oluşum mekanizması verilmektedir.



Şekil 3.10 Farklı bir yarı iletken ile birleştirilmiş TiO_2 nin fotokatalitik durumu

3.4.2 TiO_2 'nin Metal İyonlarıyla Doplanması

Titanyum dioksitin modifikasyonu için geçiş metalleri (Fe, Cr, Co, Cu ve Ru), toprak alkali metalleri (Ba, Ca ve Li), , lantanit ve nadir toprak metalleri (Eu, La, Nd ve Pr) olmak üzere üç grup metal dopant bulunmaktadır. TiO_2 'nin metal iyonlarıyla doplanması, onun bant boşluğunun azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca e^-/h^+ çiftinin rekombinasyon hızını minimize edebilmek için yük dağılımının sağlanmasına ve reaktif yüzey merkezleri gibi fonksiyonlar gösteren aktif bozunma bölgelerinin açığa çıkmasına neden olmaktadır [33]. Fotokatalizörün absorpsiyon bölgesini görünür alana doğru kaydırmaktadırlar. Bazı araştırmacılar metal iyonlarının doplanmasının, fotokatalizörlerin aktivitelerini azalttığını savunmaktadırlar. Çünkü metal atomları yapı içerisinde oluşan e^-/h^+ çiftleri için rekombinasyon merkezleri oluşturmaktadırlar [33]. Doplanmış TiO_2 katalizörlerinin fotoaktiviteleri doplanan iyon türüne, TiO_2 içerisindeki iyon konsantrasyonuna, kullanılan sentez metoduna ve uygulanan ısı işlemlere bağlıdır [34].

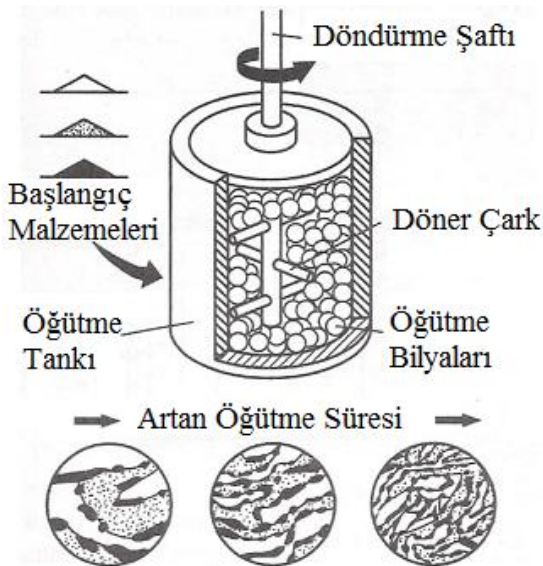
3.4.3 TiO_2 'nin Metal Olmayan Anyonik Türlerle Doplanması

TiO_2 'nin görünür ışık altında fotokatalitik olarak aktif hale gelmesi için yapılan modifikasyon işlemleri içinde metal olmayan azot (N), karbon (C), kükürt (S), flor (F), fosfor (P) ve bor (B) gibi anyonik türlerin TiO_2 'e doplanması son yıllarda dikkat çekici hale gelmiştir [34].

3.5 TiO₂'nin Modifikasyonunda Kullanılan Mekanik Alaşımlama Yöntemi

Modern teknolojinin avantajlarından birisi de bazı metal ve alaşımların işlenmeden şekillendirilmesidir. Böyle bir avantaj genellikle klasik tekniklerde görülmez. Örneğin, düşük ergime dereceli bir malzemeyle, yüksek ergime dereceli diğer bir malzemeyi klasik tekniklerle alaşımlamak oldukça zor olup neredeyse olanaksızdır. Mekanik alaşımlama uygulamaları karmaşık alaşımlarda erime ve katılma sırasındaki pek çok problemlerden kaçınma ve katı haldeki alaşım tozlara uygulanabilirliği bakımından son yıllarda önem kazanmıştır. Bu işlemde, yüksek enerjili değirmenler kullanılarak hassas bileşimli kompozit tozlar üretilmektedir. Üretilen malzemelerde ise döküm aşamasında karşılaşılan problemler görülmektedir. Diğer metotlarla üretimi zor veya imkansız, çok karmaşık ve oksitlerle güçlendirilmiş alaşımlar MA ile kolaylıkla üretilmektedir[35].

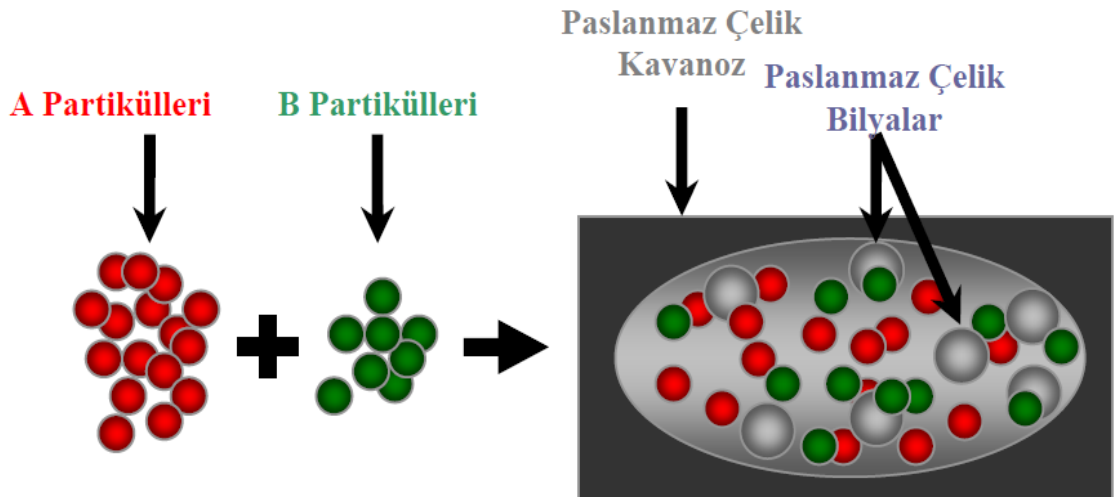
Mekanik alaşımlama (MA) yöntemi, kuru ve katı haldeki tozların birbirlerine periyodik olarak kaynaklanmasını ve tekrar bu kaynakların kırılmasını sağlayarak daha ince ve homojen bir mikro yapıya sahip yüksek dayanımlı kompozit malzemelerin üretilmesinde kullanılır. MA yönteminde tozlar kapalı bir kap içerisine konulur ve şaft döndürülür (Şekil 3.11). Tozlar, şaft kolları ve bilyeler yardımı ile deforme edilir ve bu tozlarda kırılma ve soğuk kaynaklaşmalar meydana gelir [36].



Şekil 3.11 Mekanik Alaşımlama Yöntemi [36]

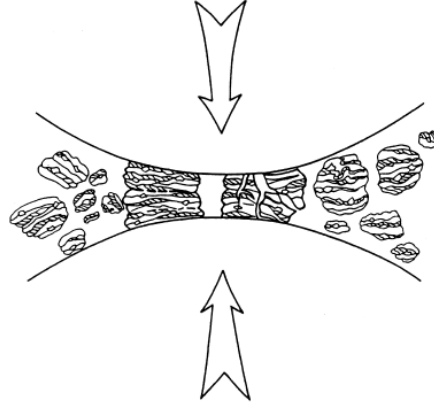
Atritör tipi MA değirmenleri genellikle su soğutmalıdır ve öğütme sırasında oksitlenmeyi minimuma indirmek için Ar, H veya N gazı kullanılır. MA işleminde, direkt olarak kimyasal sentezleme ile oldukça reaktif elementlerinin alaşımlarının üretimleri yapılabilmektedir. Bu işlemle küçük miktarlarda standart bileşimli veya hızlı prototip için standart dışı bileşimler hızlı bir şekilde üretilebilmektedir. MA ile üretilen malzemelerin, diğer üretim teknikleri ile üretilen malzemelere göre üstünlüklerini ise şöyle özetleyebiliriz; normal üretim teknikleri (ergitme ve döküm) ile üretilmesi zor olan parçaların üretilebilmesi, süper korozyon dirençli alaşımları üretilebilmesi, oldukça farklı ergime noktalarına sahip malzemelerden intermetalikler oluşturulabilmesi, üretilen kompozit tozların yapısında homojenlik elde edilmesi, karmaşık şekilli ve hassas toleranslar dahilinde parça üretilebilmesi, ergime derecesine yakın sıcaklıklarda çalışabilen malzemeler üretilebilmesi bu yöntemin avantajları olarak kabul edilmektedir [36].

Diğer alaşımlama tekniklerinde olduğu gibi mekanik alaşımlamada da kirlenme bir sorundur. Bu sorun aynı malzemeden bilyalar karıştırıcı ve tank kullanılarak azaltılabilir. Mekanik alaşımlama esnasında organik bir sıvı ortamı kullanmak öğütme ve kaynama işlemleri arasındaki dengeyi kurmak için önemlidir. Buna ek olarak tozlar yüksek oranda deformasyon sertleşmesine maruz kalmaktadır. Mekanik alaşımlamada kullanılan kavanoz sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.12’de verilmiştir [37].



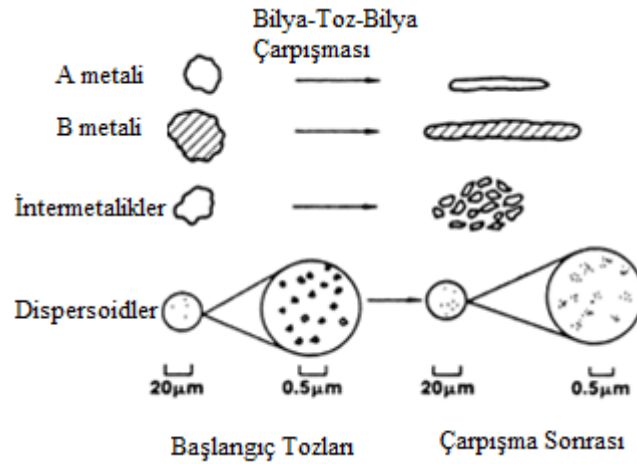
Şekil 3.12 Mekanik alaşımlamada kullanılan kavanoz sistemi [37]

Mekanik alaşımlama esnasında meydana gelen fiziksel değişimi anlamak amacıyla bu alaşımlama prosesini üç ya da dört aşamada incelemek uygun olacaktır. Başlangıç kademelerinde tozlar daha yumuşaktır ve birbiri ile kaynarak daha büyük boyutlu parçalar oluşturma eğilimleri daha yüksektir. Bu aşamada başlangıç tozlarına oranla üç kat daha büyük boyutlu parçalar meydana gelebilir. Kompozit partiküllerinin bu aşamada karakteristik olan katmanlı görüntüsü oluşur. Şekil 3.13’de bilyaların tozlar ile çarpışma şekli şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.13 Bilyelerin Tozlar ile Çarpışmasının Şematik Görünümü [37].

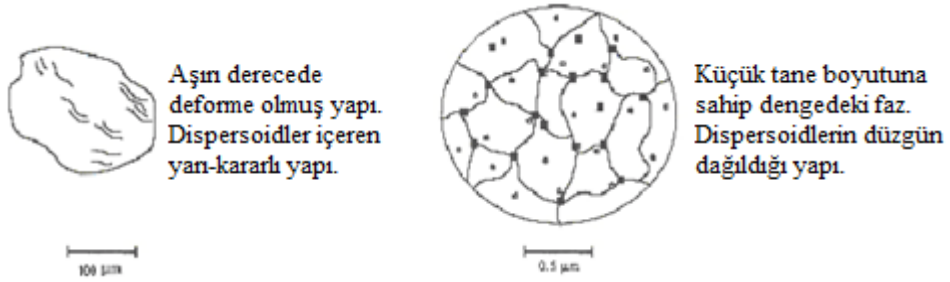
Metalik faz bu çarpışmalar esnasında düzleşip üst üste bindikçe atomik düzeyde temiz yüzeyler birbiri ile temas eder ve birbirine soğuk şekilde kaynar. Aynı aşamada kırılğan fazlar bu kaynayan yüzeyler arasında sıkışarak kaplanır ve yapıya karışır. Şekil 3.14’de başlangıç tozlarının mekanik alaşımlama esnasında uğradıkları deformasyon gösterilmektedir.



Şekil 3.14 Mekanik alaşımlama esnasında tozlarda meydana gelen deformasyon [37]

Orta kademedede devamlı olan kırılma ve kaynama aşamalı sonucu tozlar deformasyon sertleşmesine maruz kalmış ve pekiştirici fazlar sürekli bir hal almıştır. Partikül boyutunda meydana gelen azalma mikroyapıdaki karışmayı hızlandırır. Mekanik alaşımlamada bilyalar tarafından absorblanan kinetik enerjinin etkisi ve ısı artışı ile metalik matriste çözünme meydana gelir [38]. Bu kademedede atomik düzeyde difüzyonun artması sonucu yeni fazlar meydana gelebilmektedir. Son kademe düzenli yapı elde edilmiş ve partikül boyutunun yükselmesine sebep olan kaynama seviyesi ile partikül boyutunu düşürücü etkiye sahip kırılma mekanizmaları arasında dengeye ulaşılmıştır. Sonuçta küçük partiküller ile büyük boyutlu partiküller birbiri ile karışarak boyutsal olarak homojenleşmiş bir yapıyı oluştururlar.

Şekil 3.15'te mekanik alaşımlama prosesinin son kademesinde oluşan yapı gösterilmektedir.



Şekil 3.15 Mekanik alaşımlama prosesinin son kademesinde oluşan yapı [38]

Bu kademededen sonra elde edilen yapı başlangıç bileşimi ile aynıdır. İlk kademelerde oluşan lamelli yapı artık görülmemektedir. Bu aşamadan sonra daha fazla alaşımlamanın dispersoidlerin daha homojen dağılmasına etkisi olmayacaktır [38]. Partikül boyut dağılımı aralığı daralmıştır. Büyük partiküller ortalama boyuta indirgenmiş, küçük boyutlu partiküller de aglomere olarak bu seviyeye yükselmiştir. Mekanik alaşımlama teknik üstünlüklerinden dolayı oldukça verimli bir tekniktir. En önemli avantajlarından birisi yeni alaşımların sentezlenebilmesi veya normal yöntemlerle alaşımlanamayacak elementlerin alaşımlanabilmesidir. Bunun sebebi mekanik alaşımlama tamamıyla katı halde meydana gelen bir işlemdir ve faz diyagramlarında belirtilen sınırlamalar mekanik alaşımlama işleminde geçerli değildir.

3.5.1 Mekanik Alaşımlama (MA) Yönteminde Kullanılan Üretim Ekipmanları

Mekanik alaşımlanmış tozların üretiminde farklı tiplerde yüksek enerjili öğütme değirmenleri kullanılmaktadır. Bu değirmenler; kapasiteleri, öğütme etkisi ve soğutma-ısıtma için yapılan düzenlemeler gibi farklılıklar içermektedir. Genellikle endüstriyel üretimlerde çok yaygın olarak kullanılan değirmenlerden birisi silindirik bilyeli değirmenlerdir. Yaklaşık olarak 1.5–2.0 m çapında gövdeye sahip olan bu değirmenle 2-72 saat aralığında 1200 kg.'a kadar toz islenebilmektedir [39]. Yaygın olarak kullanılan diğer bir değirmen çeşidi de Atritör tipi değirmenlerdir. Atritörler büyük miktarlardaki (yaklaşık 0,5-40kg.) tozları bir kerede öğütebilen değirmenlerdir. Dolayısıyla oldukça farklı boyutlarda ve kapasitelerde atritörler kullanılmaktadır [39]. Atritörlerde kullanılan öğütme tankları paslanmaz çelik, silisyum karbür, zirkonya, kauçuk veya poliüretandan yapılabilmektedir. Öğütücü malzemelerin hızı, SPEX™ tipi değirmenlerden daha (yaklaşık 0.5 m/sn.) düşüktür ve sonuçta atritörün enerjisi de düşüktür. SPEX™ tipi mekanik alaşımlama / mekanik öğütme değirmenlerinde öğütme işlemi, diğerlerine göre daha kısa zamanda yapılabilmektedir. Bir SPEX™ tipi değirmendeki 20 dakikalık öğütmenin, BX 920/2 tipi düşük enerjili bir değirmende 20 saatlik öğütmeye eşdeğer olduğu ölçülmüştür. Hızlı çarpmanın bir kuralı olarak, SPEX™ değirmende sadece birkaç dakikada olan bir işlem ticari bir değirmende birkaç gün ya da bir atritörde saatler almaktadır. Mekanik alaşımlamada kullanılan yüksek enerjili bilyalı öğütücü, Spex™ Mixer/Mill Şekil 3.16'da gösterilmektedir.



Şekil 3.16 Mekanik alaşımlamada kullanılan yüksek enerjili bilyalı öğütücü, Spex™ Mixer/Mill

Bunun dışında kullanılan bir diğ er     t c  cih   gezegen tipi değ irmendir ve Şekil 3.17'de g sterilmektedir. Bu tip     t c lerde birkaç y   gram toz     t leabilmektedir. Ancak bu tip     t c ler Spex™ tipi y  ksek enerjili bilyalı     t c lerle karŐ ılaŐ tırıldıđında d Ő  k enerjili     t c  olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 3.17 Gezegen Tipi     t c 

Bir diğ er     t c  tipi daha   nce a ıklanan atrit r tipidir. Dikey bir Őaftın ve karıŐ tırıcıların sistemde bulunan tankın i inde 250 devir/dakika hızda d  nmesi ile     tme işlemi ger ekleŐ ir. Şekil 3.18'de atrit r tipi     t c  g r lmektedir.



Şekil 3.18 Atrit r Tipi KarıŐ tırıcı

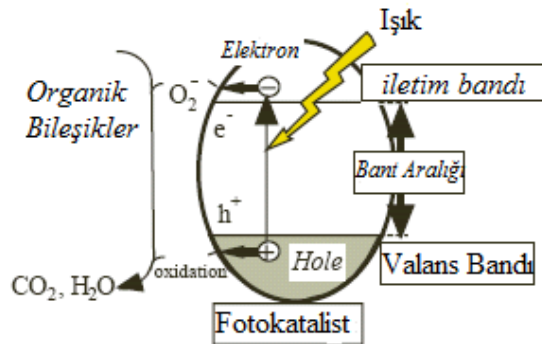
    t c n n cinsine g re mekanik alaŐ ımlama prosesi etkileyen   eŐ tli parametreler vardır. Bunlar     t c  haznesinin malzemesi ve     tme ortamının cinsi, bilya-toz oranı,     tme atmosferi,     tme s resi ve kullanılan bağlayıcı cinsidir. Kullanılan     t c  kabın malzemesinin   nemi b y kt r. Bunun sebebi     tme esnasında kabın i  duvarlarında az miktarda olsa aŐ ınma meydana gelebilmektedir. Bu aŐ ınma sonucunda kopan par alar   retilmekte olan tozu kirletmekte ve kimyasal bileŐ imini

değiştirebilmektedir. Eğer kullanılan öğütücü ile öğütülen malzeme çok farklıysa üretilen tozlar içerisinde bu kap malzemesi çözünebilir. Eğer aynı tip malzemeler seçilirse bu çözünme meydana gelse bile sistemi çok fazla etkilemeyecektir. Bu sebeple üretilen malzemeye uygun bir öğütme sistemi seçilmelidir. Buna ek olarak öğütme işleminde seçilen malzeme öğütmenin gerçekleşebilmesi için gerekli etkiyi gösterecek kadar da yoğun bir malzeme olmalıdır. Bir diğer önemli parametre ise bilya-toz oranıdır. Bu oran 1:1 den 22:1 e kadar değişen oranlarda kullanılabilir. Genel olarak Spex™ tipi düşük malzeme kapasiteli bir öğütücüde kullanılan oran 10:1'dir. Bilya toz oranı istenilen sürede istenilen düzeyde bir öğütmenin meydana gelebilmesinin sağlanması açısından önemli bir parametredir. Öğütme atmosferi de öğütme prosesi için önemli bir parametredir. Öğütme atmosferinin en önemli etkisi kirlenmedir. Bu sebeple tozlar genellikle vakum ya da inert gazlar olan argon veya helyum atmosferinde yapılmaktadır. Yüksek saflıkta argon oksidasyonu ve kirlenmeyi önlemeye yönelik en genel kullanılan gazdır. Öğütme kabında bulunan oksijen malzemede öğütme esnasında oksit ya da nitrür oluşumuna sebep olabilir. Bu sebeple tozların öğütücüye konulması ve öğütücüden alınması işlemleri koruyucu bir gaz atmosferinde yapılmalıdır. Öğütme süresi en önemli parametredir. En genel olarak iç yapıda meydana gelen düzen (partikül boyutu, kristal boyutu gibi) mekanik alaşımlama süresine bağlıdır ve başlangıç tozlarının boyutu önemini kaybetmektedir [37]. Normalde tozların kırılma ve kaynama sonucunda kararlı fazın oluşturması için yeterli miktarda süre öğütme işlemi yapılır. Ancak bu süre kullanılan öğütücü cinsine, bilya-toz oranına, öğütme verimine ve öğütme sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Bu süre tüm bu parametreler göz önüne alınarak belirlenmelidir. Buna ek olarak uzun süren mekanik alaşımlama süreleri sonunda kirlenme seviyesi artabilir ve istenmeyen fazlar sistemde oluşabilir. Bu nedenle üretilmek istenen toz gerektiği kadar bir süre öğütülmelidir. Bağlayıcı benzeri kontrol ajanlarının kullanımı mekanik alaşımlamada bir diğer parametredir [37]. Genel olarak sünek malzemeler oluşan yüksek miktardaki plastik deformasyonun etkisi ile birbirine soğuk kaynarlar. Ancak uygun alaşımlama soğuk kaynama ve kırılma arasındaki denge sağlandığında gerçekleşir. Bu nedenle proses kontrol ajanlarının ilavesi ile soğuk kaynama miktarı azaltılmaktadır. Bunlar katılar, sıvılar ya da gazlar olabilir. Genellikle yüzey aktif organik bileşikler olup malzeme yüzeyini kaplayarak toz partikülleri arasındaki soğuk kaynamayı azaltmakta ayrıca aglomerasyonu da engellemektedir.

TiO₂'İN FOTOKATALİZ MEKANİZMASI

4.1 Fotokataliz Mekanizması

Fotokataliz, bir yarıiletken taneciğinin uygun bir ışık ile uyarılmasıyla organik ya da inorganik moleküllerin redoks tepkimelerinin tetiklenmesini kapsayan bir mekanizmadır. Şematik olarak fotokataliz mekanizmasını Şekil 4.1'de görebiliriz.

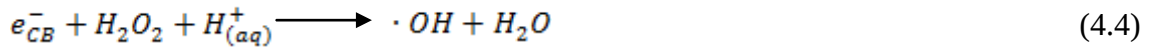


Şekil 4.1 Fotokataliz mekanizması

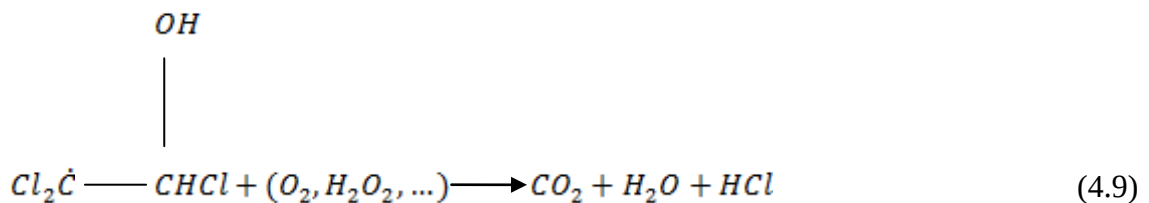
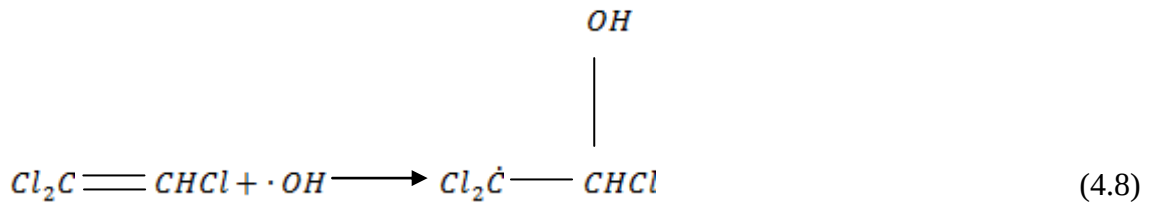
Bir yarıiletkenin fotokatalizör olarak tanımlanabilmesi için ışığın etkin bir şekilde soğurulmasına bağlı olarak bir fotonik aktivasyon ile indirgenebilen ve yükseltgenebilen türlerin her ikisinin de eş zamanlı olarak adsorplanması gerekmektedir. Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, yarı iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen tepkimeler üç gruba ayrılır. Birinci grup aktif taneciklerin olduğu tepkimelerden meydana gelir. İlk aşamada yarı iletken yüzeyinde foton soğurulması ile elektron-boşluk (e^-/h^+) çiftleri oluşturulur. Bu oluşum (4.1) denkleminde görülmektedir.



İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan e^-/h^+ çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. (4.2) denkleminde görüldüğü gibi oluşan boşluklar (h^+) H_2O molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş OH^- iyonları ile tepkimeye girerek aktif $OH\cdot$ radikallerini oluşturur. İletkenlik bandındaki elektronlar ise, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde (Ti^{3+}) hapsolür ve ortamda bulunan O_2 molekülleri ile tepkimeye girerek denklem (4.5) te görülen oksijen anyon radikalının oluşmasına neden olurlar.



İkinci grup organik bileşiklerin parçalandığı denklem (4.8) ve (4.9) ile gösterilen tepkimeleri içerir. Bu grupta yer alan tepkimeler esas olarak organik bileşiğin CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. İkinci grupta yer alan organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme tepkimesini meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur.

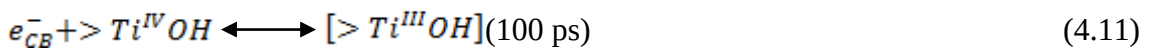
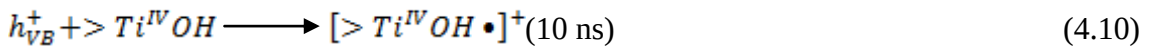


Üçüncü grup ise radikal tepkimelerini içermektedir. Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen tepkimeler, yöntem açısından oluşması istenmeyen tepkimelerdir. Bu aşamadaki tepkimelerde fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan $\cdot\text{OH}$ radikallerinin harcanması sonucunda sistemdeki konsantrasyonları azalır [40, 41].

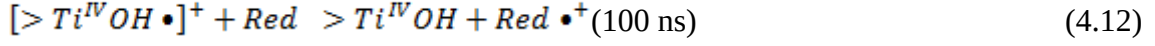
İmmobilize TiO_2 kullanımının etkinliği, genellikle süspanse TiO_2 'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük gibi görünmektedir. Ancak, teknik uygulamalar için immobilize edilmiş TiO_2 kullanımı süspanse halde TiO_2 kullanımına göre daha uygundur. Çünkü, sulu ortamda süspanse halde TiO_2 kullanımı durumunda katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (pH gibi), oksidant kullanımı (H_2O_2 gibi) ve gelişmiş reaktör tasarımı ile sistemin etkinliğini artırmak da mümkündür. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırmanın yanı sıra aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajı olan enerji maliyetini de azaltmaktadır [66].

4.2 TiO_2 ile Gerçekleşen Elektronik Uyarılmalar

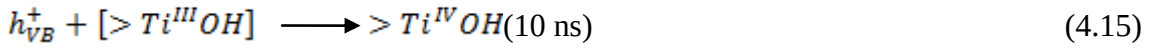
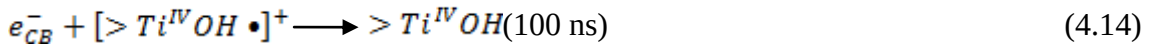
TiO_2 fotokatalizörü kendisinin bant boşluğu enerji değerinden daha yüksek veya ona eşit enerjideki bir ışık ile etkileştiğinde TiO_2 'in Valens bandındaki bir elektron arkasında pozitif bir boşluk (h^+) bırakarak (4.10) ve (4.11) denklemlerinde görüldüğü gibi iletkenlik bandına geçmektedir. Bu uyarılma TiO_2 taneciğinde femtosaniye düzeyinde kısa bir sürede e^-/h^+ çiftinin oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan e^-/h^+ çiftleri serbest elektronlar ve serbest boşluklar olarak ayrılırlar ve bunlar fotokatalizörün yüzeyine doğru giderek orada tuzaklanırlar.



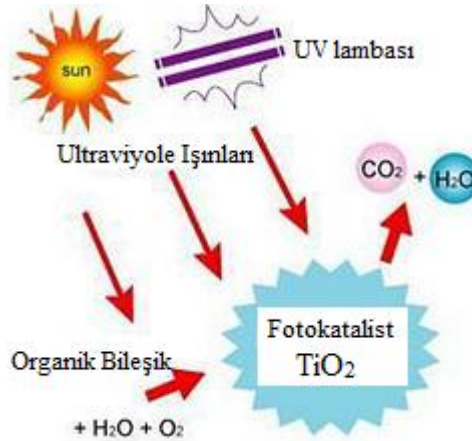
Yüzeyde tuzaklanan elektronlar akseptörler ile tepkimeye girerken, tuzaklanan boşluklar da donörler ile denkelim (4.12) ve (4.13)'te görüldüğü gibi tepkimeye girmektedir.



Yüzeyde tuzaklanan elektronlar ve boşluklar redox çiftiyle tepkimeye girmenin yanı sıra yüzeydeki serbest e- ve h+ ile (4.14) ve (4.15) denklemlerinde görüldüğü gibi rekombine olabilirler.



Aynı zamanda oluşan elektron ve boşluklar yüzeye gitmeden yapı içerisindeki tuzaklayıcı merkezlerde tuzaklanırlar ve burada rekombine olarak ısı açığa çıkarırlar. TiO₂'nin ışık ile uyarılması sonucunda üzerinde meydana gelen elektronik olayların şematik gösterimi Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.2 Titanyum dioksitin fotokatalitik aktivitesi

4.3 TiO₂ Yüzeyindeki Yükseltgeyici Türler

TiO₂'in uyarılması sonucunda yüzeyde oluşan yükseltgeyici türlerin belirlenmesi, fotokataliz mekanizmalarının temellerinin anlaşılması ve fotokatalitik sistemlerin dizayn edilmesindeki en önemli konudur. Holler, fotokatalitik tepkimelerdeki birincil

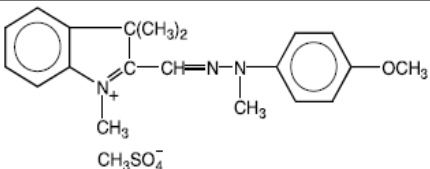
yükseltgeyici türlerdir. Birçok oksidasyon süreci yüzeyde tuzaklanmış holler tarafından gerçekleştirilmektedir.

•OH radikalleri, TiO_2 yüzeyindeki hidroksil gruplarının ve adsorplanmış suyun tuzaklanan holler tarafından yükseltgenmesi sonucunda oluşurlar ve birçok oksidasyon tepkimesinin başlamasında büyük rol oynarlar. Hollerin gerçekleştirdiği oksidasyon tepkimelerinin yanında •OH radikalleri ile gerçekleşen tepkimelere dolaylı tepkimeler adı verilebilir [42]. Ortamdaki moleküler oksijenin indirgenmesi veya süperoksit radikallerinin birleşmesi sonucu oluşan H_2O_2 'in (hidrojen peroksit) •OH radikallerini oluşturduğu birçok tepkime mekanizması bilinmektedir. Süperoksit radikallerinin oksidasyon tepkimelerini başlatmada çok büyük rolü yoktur. Yukarıdaki tepkime eşitliklerinde de görüldüğü gibi H_2O_2 'i oluşturarak dolaylı yoldan oksidasyon tepkimelerine katılabilmektedirler. Aynı zamanda tuzaklanmış boşluklarla tepkimeye girerek kuvvetli bir oksidan olan singlet oksijeni oluştururlar. Singlet oksijen atmosferik, biyolojik ve terapatik süreçlerde çok önemli görev alan reaktif bir oksijen türüdür. Singlet oksijenin yaşam süresinin 2 μs olduğu ve •OH radikalleri ile tuzaklanan hollere göre (10 μs) daha kısa ömre sahip olduğu belirlenmiştir [42]. TiO_2 yarıiletkeni fotokatalizör olarak kendi kendini temizleyebilen yüzeylerin tasarlanması, havanın temizlenmesi, mantar oluşumunu önleyici yüzeylerin tasarlanması, atık suların temizlenmesi, korozyon önleyici uygulamalar, fotokatalitik litografi ve mikrokimyasal sistemlerin tasarlanması gibi çeşitli fotokatalitik aktivitelerde kullanılmaktadır.

4.4 Basic Yellow 28 Boyar Maddesi ve Yapısal Özellikleri

Basic Yellow 28 boyar maddesi TiO_2 bozunma işlemlerinde yaygın olarak kullanılan fotoaktif bir maddedir. Yarı iletken malzemeler arasında özellikle TiO_2 , ZnO , CdS , ZrO_2 , WO_3 , SnO_2 çevresel iyileştirme proseslerinde sıklıkla kullanılır. Ayrıca birçok yarıiletken foto-korozif özellik taşımaktadır (ZnO , CdS , SnO_2). Foto-korozif özellikte olmaları fotokataliz işlemleri için uygun özellik göstermemektedir. Aralarında sadece TiO_2 , kimyasal kararlılığından dolayı geniş kullanım alanına sahip bir fotokatalisttir. Ayrıca ucuz, kolay bulunabilir, toksik özelliği olmayan, ve birkaç kez kullanılabilen özelliğe sahiptir. Son dönemlerde Boyar maddelerin degradasyonunda TiO_2 alternatif malzeme olarak tercih edilmektedir.

Şekil 4.3’de Basic Yellow 28 boyar maddesinin yapısı görülmektedir. Degradasyon basamakları TiO_2 ’nin fotokatalitik tepkimeleri şeklinde yürümektedir. UV ışık varlığında TiO_2 iletkeninde $\text{OH}^\bullet$ oluşumu gerçekleşir. Bu foto katalize olmuş mineralizasyon sürekli olarak daha yüksek ortalama oksijen – karbon oranları serisinin yapısı yolu ile tipik olarak ilerler sonunda CO_2 ve H_2O ’ya yükseltgenir [66].

Organik Yapı Formülü	Ticari İsmi	Renk İndeksi	λ_{max} (nm)	M
	Gold Yellow Sandocryl	Basic yellow 28	450	433

Şekil 4.3 Basic Yellow 28 Boyar Maddesi Özellikleri [65]

4.5 Fotokatalitik Süreçleri Etkileyen Parametreler

Atık sularadaki boyaların fotokatalitik degradasyonunu etkileyen bazı parametreler vardır. Bunlar, degrade edilecek çözeltinin pH’ı, katalizörün hazırlanması sırasındaki çözelti pH’ı, yükseltgeyici ajanlar, kalsinasyon sıcaklığı, dopant içeriği ve katalizörün miktarıdır pH fotokatalitik mekanizmaları etkileyen en önemli faktördür. Farklı görevleri olduğu için mekanizma üzerindeki etkisini aydınlatmak biraz zordur. Farklı pH değerleri fotokatalizörün yüzey yüklerinde ve degrade edilecek malzemenin iyonlaşmasında farklılıklara neden olur. Bu durum malzemenin katalizör yüzeyine adsorplanmasını etkiler [38]. Örneğin, katyonik boyaların TiO_2 yüzeyine adsorplanması (tutunması) anyonik boyalara göre daha yüksektir. Adsorplama alanı fotokatalitik degradasyon hızını doğrudan etkilemektedir. Aynı zamanda fotokatalitik aktivitedeki en önemli etken OH^- ve h^+ aracılığıyla üretilen $\bullet\text{OH}$ radikallerinin varlığıdır. Boşluklar düşük pH değerlerinde baskın yükseltgeyici türlerken, $\bullet\text{OH}$ radikalleri nötral ve yüksek pH seviyelerinde baskın yükseltgeyici türlerdir. Bazı çözeltilerde TiO_2 üzerindeki hidroksil iyonlarının daha çok olması $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluşmasını kolaylaştırmaktadır. Bu durum fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır. Diğer bir nokta ise asidik koşullarda TiO_2 taneciklerinin aglomerleşerek yüzey alanlarını azaltmasıdır. Bu durumda TiO_2 taneciklerinin gelen ışınları absorplamaları zorlaşırken buna ek olarak da adsorplama alanları azalacağından degrade edilecek malzemenin TiO_2 yüzeyine adsorplanma olasılığı azalmaktadır. Bu nedenle fotokatalitik aktivite düşmektedir. Boyaların fotodegradasyonu birbirine göre farklılık gösterir. Bazıları düşük bazıları da

yüksek pH değerlerinde bozunmaktadırlar. Bu durum tamamen boyanın yapısıyla ilgilidir. Bu nedenle degrade edilecek boyanın yapısı ve bozunmaları için gerekli olan doğru pH değerlerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Fotokatalitik aktivitede yer alan en önemli parametrelerden biri de yükseltgeyici türlerin varlığıdır. Bütün fotokatalitik prosesler aktif bu türler üzerinden gerçekleşmektedir. O_2 'in varlığı kirliliklerin parçalanmasında önemli rol oynar ve fotodegradasyon hızını artırır. Çünkü hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşumuna ve buna bağlı olarak da $\bullet OH$ radikallerinin oluşmasına neden olur [44]. Diğer bir parametre ise katalizör miktarıdır. Katalizör miktarının artması katalizör üzerindeki aktif bölgelerin ve buna bağlı olarak $\bullet OH$ ve O_2^- radikallerinin sayısını artırır. Ancak belli konsantrasyonun üzerine çıkılması fotokatalizörlerin aglomerleşmesine neden olur [43]. Aglomerleşme fotokatalitik süreçleri olumsuz etkileyen, istenmeyen bir durumdur. Degrade edilecek maddenin konsantrasyonu da fotokatalitik süreçlerde önemlidir. Bu miktar optimum değeri aştığında TiO_2 üzerinde çok fazla adsorplanmış madde oluşur. Bu durum TiO_2 ' in yüzey alanının azalmasına ve fotodegradasyon hızının düşmesine neden olur [43]. Kalsinasyon sıcaklığı da fotokatalitik süreçlerde etkilidir. Kalsinasyon sıcaklığında meydana gelen değişimler sentezlenen taneciklerin kristal yapılarında farklılıklara neden olmaktadır. 450-500 °C sıcaklıklarda anatase form elde edilirken, sıcaklığın 500 °C'nin üzerine çıkması rutil formlarının oluşmasına neden olmaktadır. Brookite formları da yaklaşık 900 °C'lik sıcaklıklarda elde edilmektedir [45].

BÖLÜM 5

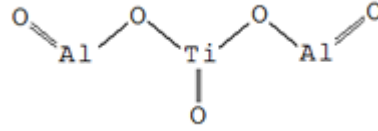
ALUMİNYUM TİTANAT (Al_2TiO_5)

Aluminyum titanatlar TiO_2 refrakter ve seramik sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Alümina (Al_2O_3) yüksek sertliği ve aşınma direnci, yüksek korozyon direnci, inertliği ve biyolojik olarak doku dostu olması gibi birçok nedenden dolayı, en çok kullanılan mühendislik seramik malzemelerinden biridir [57]. Alümina seramikler başlıca buji, kesici takım, yatak malzemesi, tekstil endüstrisinde iplik kılavuzu olarak kullanılmakla beraber ayrıca elektronik endüstrisinde, zırh yapımında, tıpta implant ve protezlerde de kullanılmaktadır [60]. Ancak, alümina orta derecede bir kırılma tokluğuna sahiptir ve iyonik karakteri nedeniyle, saf halde çok hızlı anormal tane büyümesine eğilimlidir. Fonksiyonel ileri teknoloji seramiklerin kullanım alanlarına bakıldığında içinde TiO_2 ihtiva eden seramikler başlıca ısıl dayanımları yüksek olan seramik malzemelerdir ve yalıtım malzemeleri olarak kullanılır [59].

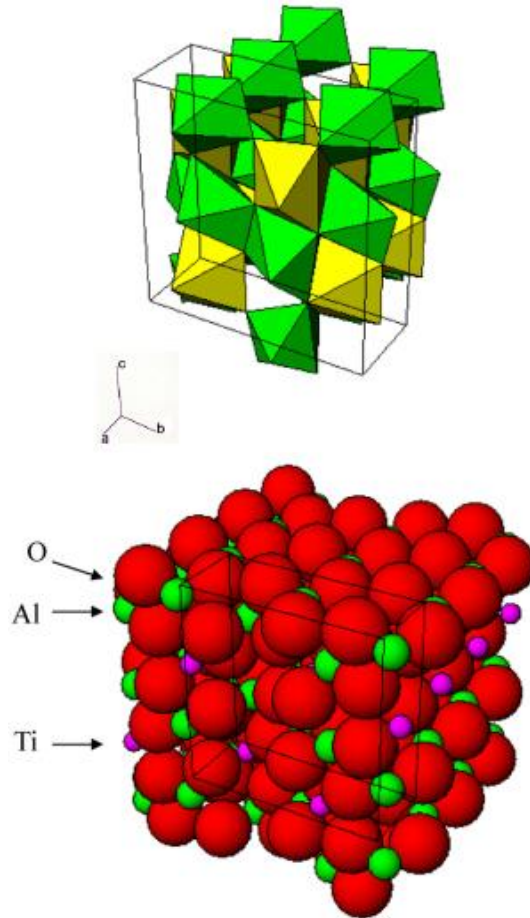
5.1 Alumina Titanat (Al_2TiO_5) Yapısı ve Özellikleri

Aluminyum titanat yüksek erime noktası (1860°C), ısı genleşme katsayısı ($\sim 1 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$), düşük termal iletkenlik özellikleri ($9.5 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) ile bir çok endüstride kullanım alanı bulmaktadır [60]. Özellikle metal eritme termal bariyerler ve kataliz işlemlerinde destekleyici malzeme olarak kullanılır. Aluminyum titanatın mineral adı tialit olup yapısı ortorombiktir ve kafes parametreleri $a=3.591 \text{ Å}$, $b=9.429 \text{ Å}$, $c=9.636 \text{ Å}$ dur. Bu yapıda her bir Al^{3+} ve Ti^{4+} katyonu 6 tane oksijen atomu tarafından çevrelenmiştir. Yapıda mikroçatlak oluşmasının yanı sıra malzeme 1280°C 'den daha düşük sıcaklıklarda dekompozisyona uğramaktadır. Parçalanma $1100-1150^\circ\text{C}$ arasında gerçekleşmektedir. İşlem oldukça yavaş şekilde 5-50 saatte tamamlanmaktadır. 900°C 'nin altına inildiğinde ise tepkime oldukça yavaşlamaktadır. Bazı araştırmacılar

tialitin %50 si parçalandığı anda Al_2O_3 ve TiO_2 nin core-shell mikro yapı oluşturduğunu ileri sürmektedir [61]. Yapısal olarak başlangıç malzemesinin kompozisyonuna göre bir çok farklı forma oluşabilir. Örnek olarak rod-like (çubuk form) ve irregular(düzensiz) form verilebilir [62]. Alüminyum titanatın molekül yapısı aşağıda verilmektedir. Alüminyum titanatın yapısı psödobrokit tiptedir ve teorik yoğunluğu 3.70 g/cm^3 olarak bilinmektedir. Şekil 5.1’de alüminyum titanatın molekül formülü, Şekil 5.2’de ise Al_2TiO_5 in kristal yapısı görülmektedir. Bugüne kadar Al_2TiO_5 in kristal yapısı detaylı araştırılamamıştır ve literatürde geçen model analizler sonucunda elde edilen veriler ile uyuşmamaktadır. Kristal yapı incelendiğinde oksijen atomlarının her bir oktahedra köşelerinin üzerinde yer aldığı görülmektedir [63].



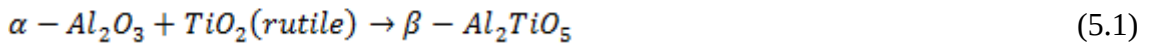
Şekil 5.1 Alüminyum Titanat (Al_2TiO_5)



Şekil 5.2 Al_2TiO_5 Seramiğini Kristal Yapısı [63]

5.2 Alumina Titanat (Al_2TiO_5) Sentez Tepkimesi

Alüminyum titanat genel olarak Al_2O_3 ile TiO_2 arasında oluşan katı hal tepkimeleri ile üretilir. Genelde α ve β olarak 2 allotropik formda bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık formunda olan α fazı 1820 derece sıcaklığından erime sıcaklığına kadar (1860 °C) kararlı fazdır. β fazı ise 2 farklı sıcaklık aralığında kararlıdır. Bunlar sırası ile birincisi, oda sıcaklığı ile 750 °C olan bölgede ikincisi ise 1280 °C ile 1820 °C arasında olan bölgede kararlıdır. Alumina titanat (Al_2TiO_5) üretiminde eşit molar oranda Al_2O_3 ve TiO_2 tepkimeye girmektedir. Tepkime basamağı (5.1) denkleminde verilmektedir.

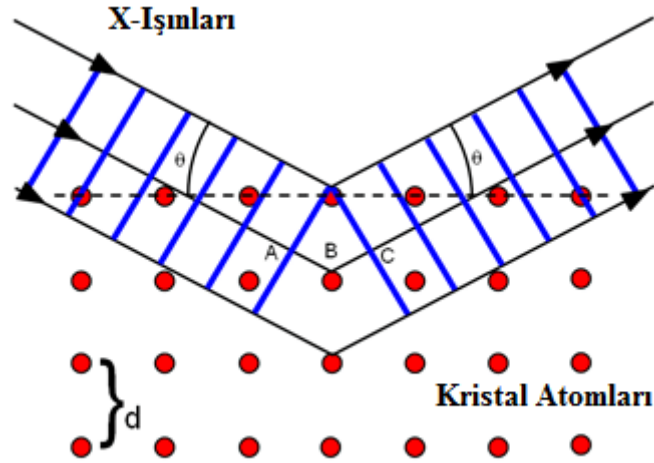


Al_2TiO_5 oluşumunun molar serbest enerjisi, mevcut ısı kapasite değeri ile denge ısıısının üçüncü yasa davranışıyla tahmin edilebilir ve bu deneysel olarak teyit edilmiştir [64].

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}^\circ &= \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T = 17000 - 10.95T \\ &= -10.95\Delta T (\text{J/mol}) \end{aligned} \quad (5.2)$$

KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ**6.1 X-ışınları Kırınımı (X-ışınları Difraksiyonu) Spektroskopisi**

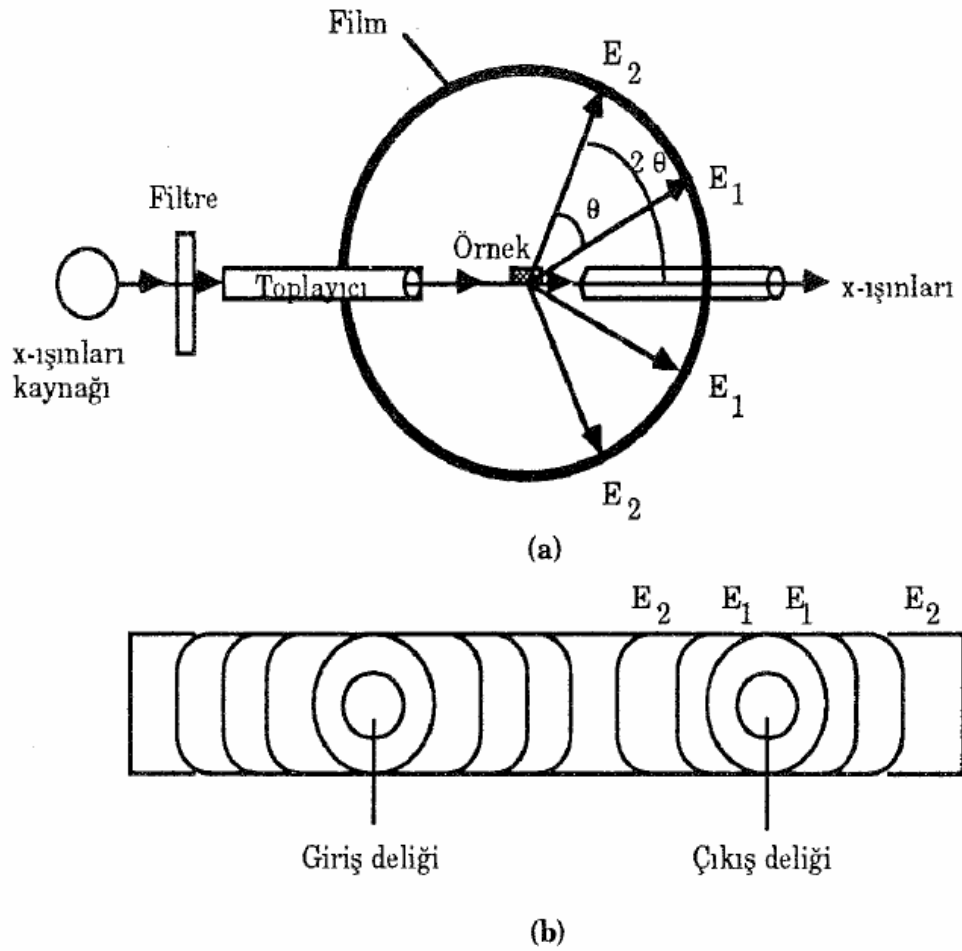
Bir ışık demetinin çok küçük bir delikten geçerken ışıma yolu üzerinde gerçekleşen kırınım olayına benzer şekilde, X-ışınları da bir kristalin yüzeyinden saçıldığında, kırınımına uğrar. Xışınları demeti kristal yüzeyine θ açısı ile gönderildiğinde, ışımının bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Şekil 6.1’de görülen bu olaya X-ışınları difraksiyonu adı verilir (46).



Şekil 6.1 Bir kristalde X ışınlarının Kırınımı

X-ışınları difraksiyonunun bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında von Laue tarafından önerilmiş ve kristal yapılarıdaki atomların yerleşimleri ve kristal tabakaları arasındaki uzaklığın belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir.

Ayrıca X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile metallerin, polimer maddelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması mümkün olmuştur. Kristal yapıların X-ışınları difraksiyonu yöntemi kullanılarak tanımlanmasında kullanılan iki yöntem vardır. Laue yöntemi adı verilen birinci teknikte X-ışınları demeti bir “tek kristal” üzerine düşürülür. Bu ışınların Bragg eşitliğini sağlayarak kırınımına uğrayan bölümü düzenekte detektör olarak kullanılan fotoğraf filmi üzerinde Laue noktalarını oluşturur. Tek kristalin kullanıldığı bu yöntemde her bir düzlemin ayrı ayrı incelenmesinin gerekli olması çok büyük bir dezavantajdır. Bu nedenle toz yöntemi olarak da adlandırılan Debye-Scherrer yöntemi daha çok uygulama alanı bulan bir tekniktir. İnce toz haline getirilen örnek 0.3-0.5 mm çapında bir tüp içine doldurulur. Böylece örnek üzerine gönderilen X ışınları demeti ile etkileştiğinde Bragg eşitliğini sağlayan tanecik sayısı olabildiğince arttırılmış olur. Bu teknikte kullanılan cihaz Debye-Scherrer kamerası olarak adlandırılır. Bu cihaz Şekil 6.2. (a) da görülmektedir.



Şekil 6.2 a) Debye-Scherrer kamerası b) Debye-Scherrer deseni

Şekil 6.2 (b) ise detektör olarak kullanılan fotoğraf filminin banyo edildikten sonraki görünümünü göstermektedir. Debye-Scherrer deseni adı verilen bu şekildeki her bir çizgi seti($E_1, E_2, \dots$) kristal tabakalarında gerçekleşen kırınım olayını göstermektedir. Her bir çizgi için Bragg açısı θ , kameranın geometrisinden kolayca bulunabilir. Yöntemde genellikle Cu veya Mo $K\alpha$ hattı gibi monokromatik X-ışınları kullanıldığından Bragg eşitliğindeki tabakalar arasındaki uzaklığı belirten d , ölçülen θ açıları ile bulunabilir.

Tez çalışmasında kullanılan X-Işınları (XRD) Bruker™ Advance D8 cihazı Şekil 6.3’de görülmektedir.



Şekil 6.3 Bruker™ D8 Advance-XRD cihazı

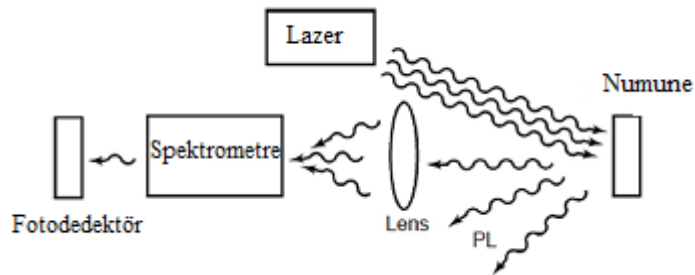
6.2 X-Işınları Floresans Spektroskopisi

X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi maddelerin element bileşimini belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. XRF çalışma prensibi gereği eğer atomlar X ışınları gibi yüksek enerjili bir radyasyonla uyarılırsa, bu yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalga boyu 0.1-50 Å olan X ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil X ışınları yayımına floresans ışıma adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışımların dalga boyu her element için farklı ve

ayırtmandır. Diğer bir ifadeyle bu ışımlar o elementin parmak izi gibidir. Işımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi (nitel), saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonu (nicel) belirlenmektedir [47]. Genel olarak XRF, Bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), tek kristalin veya taneciğin yönelimi, bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tanecik boyutu, stresi ve şekli hakkında bilgi elde edilebilir. Bu çalışmada kullanılan XRF modeli, Jeol JSM 5600 Markalı Cihaza entegre edilmiş XRF 550I' (I-XRF Systems model 550i) dır.

6.3 Lüminesans Spektroskopisi

Uyarılmış atom veya moleküllerin temel enerji düzeyine dönerken ışık yayılmasına genel olarak lüminesans denir [68]. Uyarılma enerjisi (E_i) kimyasal tepkimeden karşılanırsa kemilüminesans denir. Uyarılma enerjisi elektrot tepkimesinden sağlanırsa elektrolüminesans, E_i ısıtma ile sağlanırsa termolüminesans, E_i fotonların absorplanması ile sağlanırsa Fotolüminesans denir [68]. Fotolüminesans ölçümünün temeli, malzemesinin yüksek enerjili UV foton yayan bir lazer ile uyarılıp iletim bandından valans bandına düşen elektronların saldıgı fotonun karakterize edilmesidir. Salınan bu fotonun dalgaboyu doğrudan malzemenin yasak bant aralığı (E_g) enerjisi ile ilişkilidir ve enerjisi bu aralık enerjisi kadardır. Yarıiletken malzemelerde optik uyarılma ile yaratılan elektron-hole (deşik) çiftleri temel enerji durumlarına dönerken kaybettikleri bu enerjiyi ışıma olarak yayarlar. Bazı durumlarda malzemenin katkılanmasından dolayı (n – tipi veya P tipi) veya içindeki safsızlık atomlarından kaynaklı valans bandı ve iletim bandı kenarında donör ve akseptör seviyeleri oluşabilir. Bu uyarılan malzemeden farklı dalga boylarında ışımının da gelmesine sebep olabilir. Ancak asıl beklenen fotonun enerjisi yasak band aralığı enerjisi (E_g) kadardır. PL sistemi çalışma prensibi Şekil 6.4'te verilmiştir.



Şekil 6.4 PL Sistemi Çalışma Prensibi

Tez çalışmalarında kullandığımız fotoluminesans cihazı Şekil 6.5'te gösterilmektedir ve teknik özellikleri Çizelge 6.1'de verilmektedir.



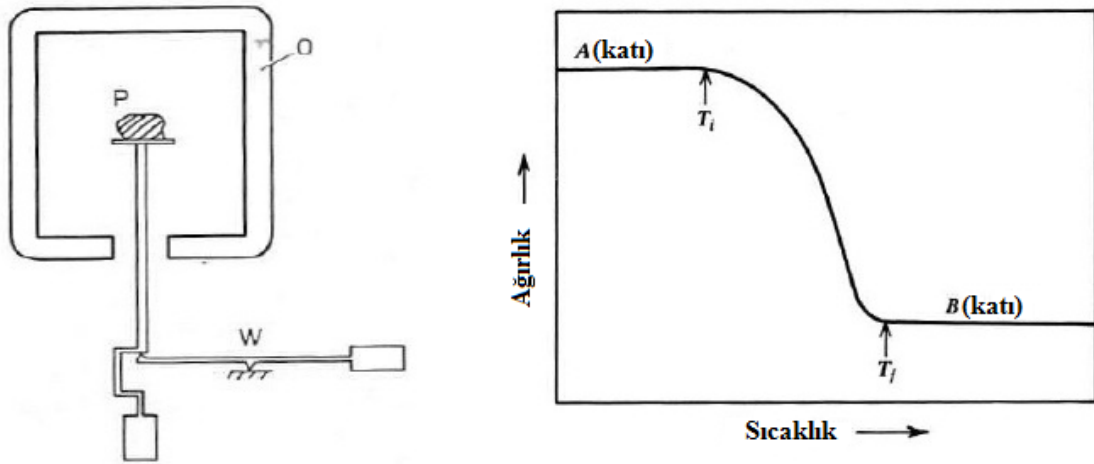
Şekil 6.5 UV-Vis PL-PLE Flüro spektroskopisi

Çizelge 6.1 PL cihazı Teknik Özellikleri

Teknik Özellikler
Ölçülebilir dalga boyu aralığı: 230 ~ 1400nm
Dalga boyu doğruluğu: $\pm 0.2\text{nm}$
PMT Çözünürlük (10 μm yarık genişliği) 0.07
Odak uzaklığı 300 mm
Lineer Dispersiyon 2.38 nm / m
Motorlu slid 10 μm -3mm
Tekrarlanabilirlik $\pm 0.05\text{ nm}$
Adım büyüklüğü 0.005 nm
Fotometrik modları: Soğurma (%), geçirgenlik (%),
Yansıma (%), Floresans, Enerji (E)

6.4 DTA/TG-Termal Analiz

Sıcaklığın fonksiyonu olarak sistemin bazı fiziksel özelliklerinin ölçülmesi veya bir tepkimede yayınlanan veya soğurulan ısının ölçülmesi esasına dayalı yöntemlerdir. Termogravimetrik analiz, Sıcaklığın doğrusal olarak yükseltildiği belli bir zaman aralığında analizlenen maddenin ağırlığını ölçmeye dayanır. Sıcaklık ve ağırlık veya kütle yüzdesi arasında çizilen grafik termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır ve Şekil 6.6’da termal bozunma eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 6.6 Termal Bozunma Eğrisi



DTA/TG ölçümü temel olarak materyalin ağırlık kaybına uğradığı sıcaklığı saptar. Bu kayıp örneğin bozunduğunu veya buharlaştığını gösterir. Ayrıca, ağırlık kaybının olmadığı sıcaklık aralığını (veya aralıkları) da gösterir. Bu da materyalin kararlı olduğu durumu ifade eder. Belli bir sıcaklığa ısıtılan örneğin, TGA ile belirlenen, ağırlık kaybı bilgisi,

bir bileşiğin bileşimini belirleme ve bozunma sırasındaki tepkimeleri izleme kolaylığı sağlar. Karışımındaki belli bir bileşiğin yüzdesinin bulunmasını da sağlar. Tez çalışmasında kullanılan DTA/TG cihazı Şekil 6.7’de verilmektedir.



Şekil 6.7 DTA/TG Cihazı

6.5 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır [69]. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir [69]. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan etkileşimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

Görüntü almadaki değişkenler aşağıdaki parametrelere bağlıdır.

- Uygulanan Voltaj (keV)
- Çalışma Aralığı (mm)
- Objektif Açıklığı (μm)

Taramalı Elektron Mikroskopunun vakum odasının görüntüsü Şekil 6.8’de verilmiştir.



Şekil 6.8 Taramalı Elektron Mikroskopunun vakum odasının görüntüsü [69]

BÖLÜM 7

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sunulan tez çalışmasının amacı medikal malzeme üretiminden açığa çıkan atık alaşım talaşlarının işlenerek farklı bir malzeme olarak kullanılmasını sağlamaktır. Bu amaçla, çalışmayı Ti6Al4V talaşından TiO₂ üretimi, karakterize edilmesi, ve kullanım alanının belirlenmesi şeklinde sınıflandırabiliriz. İki farklı kullanım alanı incelenmiştir.

Bunlar şöyledir;

1. Bölümde literatür incelemesi doğrultusunda seçilen uygun metaller grubundan Demir (Fe) ve Bakır (Cu) ile dop edilmesi, doping işlemi aşamalarında uygun koşulların araştırılarak belirlenmesi ve elde edilen malzemenin tekrar karakterize edilerek, kullanım alanı olarak boyar madde içerikli atık sularda fotokataliz yöntemi ile arıtım;
2. Bölümde yüksek termal şok direnci, düşük termal iletkenlik, yüksek refrakterlik ve iyi korozyon direnci gibi eşsiz özellikleri bir arada barındıran bir seramik olan Alüminyum titanat (Al₂TiO₅) üretimi olarak incelenmiştir.

Atık materyalden TiO₂ üretimi başarıyla sağlanmış ve 1. Bölüm denemeler sonucunda elde edilen sonuçlar incelendiğinde su arıtımında kullanımı için uygun bulunmadığı tespit edilmiştir. 2. Bölüm denemeler neticesinde hem atık talaşlardan hem de ticari hammaddelerden alüminyum titanat seramiği üretilmiş ve detaylı karşılaştırması yapılmıştır. Sonuçlar ele alındığında karakteristik özellikleri yakın bulunmuş ve atık malzemeden üretilen bu seramiğin endüstride yeni kullanımlara yol açacağı düşünülmüştür.

7.1 Metal Esaslı Atık Medikal Malzeme Talaşların Temizlenmesi ve Öğütülmesi

7.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich markalı ve analitik saflıktadır. Toz hazırlama amaçlı öğütme işlemlerinde yapışma önleyici olarak stearik asit ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) kullanılmıştır. Ayrıca kullanılan tüm laboratuvar malzemelerinin temizlenmesinde Elga marka destile su cihazıyla elde edilen saf su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm pipet ve balon jojeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

7.1.2 Kullanılan Cihazlar

Deneylerde kullanılan cihazlar şunlardır;

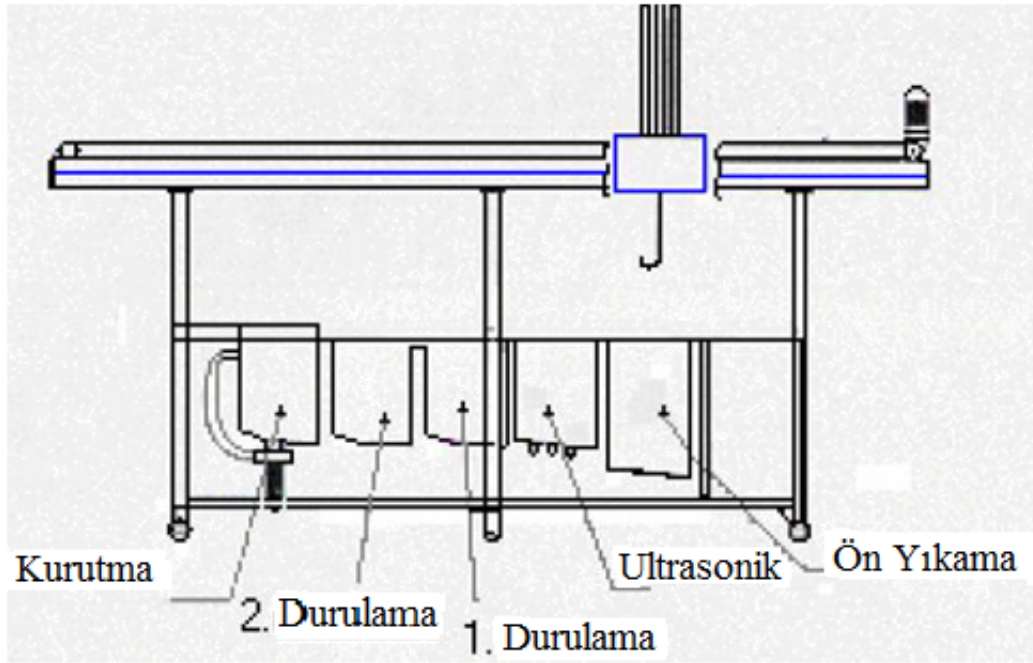
- a) Terazı (AND),
- b) Ultrasonik Yıkayıcı Sistem,
- c) Destile su cihazı (Elga),
- d) XRF Yapı Analizi Cihazı (I-XRF Systems model 550i),
- e) XRD, Bruker™ D8 Advance,
- f) Partikül boyutu dağılımı (Malvern Mastersizer 2000),
- g) Öğütücü-Spex™ 8000 D Mixwe/Mil,
- h) DTA/TG Termogravimetrik Analiz Cihazı, SII Extra 600,
- i) UV-Vis PL-PLE Flüro spektroskopisi.

7.1.3 Metal Esaslı Atık Talaşların Temini ve Temizlenmesi

Bu tez çalışmasında öncelikli olarak katı atık yapısı incelenmiş ve içerdığı ana bileşenler tespit edilmiştir. Atık talaşlar medikal malzeme üretimi yapan bir firmadan (Tasarımmed Tıbbi Mamuller San. ve Tic. Ltd. Şti.) temin edilmiştir. Üretim ünitesinde çubuk formda olan üründen vida formunda ürün eldesi amacıyla kesme işlemleri yapılmaktadır. Bu esnada kesme yağları kullanılmaktadır. Bu yağların atık metal talaşlarından uzaklaştırılması amacıyla ultrasonik yıkayıcı kullanılarak atık talaşlar temizlenmiştir. Kullanılan ultrasonik yıkayıcı Şekil 7.1’de gösterilmektedir. Temizleme yapılmaksızın işlem yapılması durumunda malzemenin bileşen tayininde sapmalar tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında kurutma işlemi 30 dk süresince uygulanmıştır. Talaşlar üzerinde bulunan kesme yağı uzaklaştırıldıktan sonra numune öğütmek için hazır hale getirilmiştir. Yıkama işlemi sistematik olarak Şekil 7.2’de görülmektedir.



Şekil 7.1 Ultrasonik Yıkayıcı Sistem



Şekil 7.2 Ultrasonik Yıkayıcı Şematik Görünümü

Yıkama işlemi sonrasında elde edilen temiz talaşlardan Şekil 7.3’de görülen numuneler alınarak öğütme işlemlerine geçilmiştir. Yıkama sonrasında atık talaşlar optik mikroskop ile incelendiğinde yapı olarak herhangi bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir. Numune üzerinde bulunan kesme yağlarının uzaklaştırıldığı ve firma tarafından verilen XRF analizi ile karşılaştırıldığında yapısal olarak uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.3 Talaş Atıklardan İncelenmek Üzere Alınan Yıkanmış Örnek

7.1.4 Atık Talaşların Öğütme İşlemleri

Öğütme işlemlerinde laboratuvar tipi Spex™ 8000 D Mixer/Mil model öğütücü kullanılmıştır. Literatürde Planetary öğütücü tipi kullanıldığı ancak öğütme süresinin oldukça uzun olduğu görülmüştür. Güçlü olmasından ve düşük sürede işlem yapılabilmesinden dolayı Spex™ tipi öğütücü tercih edilmiştir [47]. Atık talaşlar sırası ile, 1.5; 3; 6; 9; 15 saat süreyle öğütülmüştür. Öğütme şartları Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1 Deneyde kullanılan Spex™ öğütücü tipinde belirlenen parametreler

Öğütme Parametreleri	
Öğütücü Tipi	Spex™ 8000 D Mixer
Öğütme Haznesi	50 ML
Öğütme Hızı	1200 RPM
Öğütme Süresi	3s, 6s, 9s, 15s
Bilya Malzemesi	Paslanmaz Çelik
Bilya Çapı	6 mm
Bilya/Malzeme Oranı	56:1
Öğütme Atmosferi	Oksijen
Öğütme Sıcaklığı	Oda Sıcaklığı

Titanyum alaşımları üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde optimum alaşım ve bilye oranı ortalama 56:1 olarak belirlenmiştir [49]. Diğer taraftan denemelerde öğütme süresi arttıkça elde edilen tozların çepelere ve bilyelere yapışma oranının arttığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak hazneye konan malzeme büyük oranda bilyelerin üzerinde kalmakta ve kayba uğramaktadır (Şekil 7.4). Her bir öğütme süresi sonrası elde edilen numuneler yapısal olarak incelenmiştir.



Şekil 7.4 Öğütme işleminde kullanılan bilyeler ve öğütme sonrası üzerinde kalan alaşım tozları. (Bilyelerin önceki ve sonraki durumları)

Şekilde aynı miktar metal talaşı atığı kullanılmasına rağmen öğütme süresi artışıyla numune miktarındaki azalma görülmektedir.



Şekil 7.5 Atık Ti6Al4V talaşlarından alınarak sırası ile 3, 6, 9, ve 15 saat öğütülmüş numuneler

Bu denemeler sonucunda 1.5 saat öğütmenin numune içerisinde metal alaşım taneciklerinin bulunması nedeniyle uygun olmadığı, ancak süre artışıyla yukarıda belirtildiği gibi numune kaybının olması nedeniyle 3 saat öğütme süresi uygun öğütme süresi olarak belirlenmiştir.

7.2 Atık Metal Talaşından TiO₂ Üretimi

7.2.1 Kullanılan Cihazlar

- a) ProthermAlser Laboratuvar Fırını
- b) XRF Yapı Analizi Cihazı (I-XRF Systems model 550i)
- c) XRD, Bruker D8 Advance
- d) Partikül boyutu dağılımı (Malvern Mastersizer 2000)
- e) UV-Vis PL-PLE Flüro spektroskopisi

7.2.2 Tavlama İşlemleri

Öğütme işlemleri sonucu elde edilen malzeme Proterm marka fırında 10 °C/dk sabit ısıtma hızında ve farklı sürelerde tavlanaştır ve karakterizasyon sonucu uygun tavlama koşulları belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan Protherm™ fırın Şekil 7.6’da görülmektedir.



Şekil 7.6 Proterm Fırın

Optimum tavlama sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi amacıyla bu numunelere sırası ile aşağıdaki denemeler yapılmıştır ve Çizelge 7.2’de gösterilmiştir.

- a) 500 °C de 2 saat tavlama işlemi uygulanmıştır,
- b) 600 °C de 1 saat tavlama işlemi uygulanmıştır,
- c) 650 °C de 1 saat tavlama işlemi uygulanmıştır,
- d) 700 °C de 1 saat tavlama işlemi uygulanmıştır,
- e) 750 °C de 1 saat tavlama işlemi uygulanmıştır,
- f) 1000 °C’de 1 saat tavlama işlemi uygulanmıştır.

Çizelge 7.2 Sabit Öğütme Süresinde Hazırlanan Numunelerin Öğütme ve Tavlama Süresi ile Tavlama Sıcaklığına Göre Şematik Gösterimi (a)

Öğütme Süresi (saat)	Tavlama Süresi (saat)	Tavlama Sıcaklığı (°C)
3	2	500
	1	600
	1	650
	1	700
	1	750
	1	1000

Tüm tavlama sıcaklıklarında 1 saat süreyle yapılan tavlamalarda renk değişimleri karşılaştırıldığında siyah ve sarı rengin bir arada görüldüğü ve bu durumun tavlama süresinin yetersizliğinden kaynaklandığı, XRD sonuçları ile desteklenerek belirlenmiştir.

Seçilen sürelerde öğütülen malzemeler 600 °C’de 5 saat ve 700 °C’de 5 saat tavlama işlemlerine tabi tutulmuştur ve karakterize edilmiştir. 10 °C/dk ısıtma hızıyla tavlanan numunelerin deney parametreleri Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4 de verilmektedir.

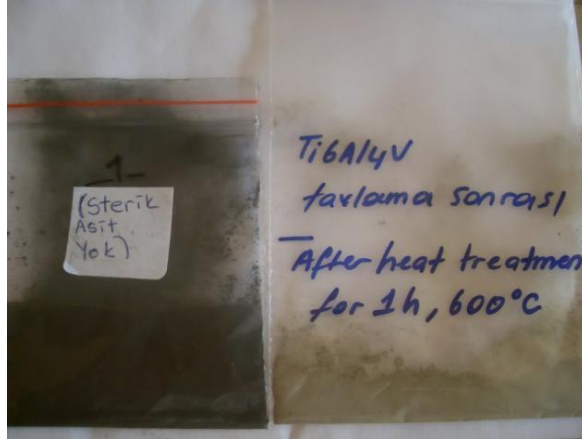
Çizelge 7.3 Deneysel Çalışmaların Öğütme ve, Tavlama süresi ile Tavlama Sıcaklığına Göre Şematik Gösterimi (b)

Öğütme Süresi (saat)	Tavlama Süresi (saat)	Tavlama Sıcaklığı (°C)
1,5	5	700
3	5	700
6	5	700
9	5	700
15	5	700

Çizelge 7.4 Deneysel Çalışmaların Öğütme ve, Tavlama süresi ile Tavlama Sıcaklığına Göre Şematik Gösterimi ©

Öğütme Süresi (saat)	Tavlama Süresi (saat)	Tavlama Sıcaklığı (°C)
1,5	5	600
3	5	600
6	5	600
9	5	600
15	5	600

Aşağıda tavlama öncesi ve tavlama sonrası numunelerin renk farkı görülmektedir.



Şekil 7.7 Tavlama Öncesi ve Sonrası Renk Değişimi

7.3 1. Bölüm Çalışmaları

7.3.1 TiO₂'nin Fe ile Dope Edilmesi

7.3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Doping yönteminde Sigma Aldrich marka %99.9 saflıkta Demir (Fe) kullanılmıştır. Su arıtma işlemlerinde Basic Yellow 28 adlı boyar madde kullanılmıştır. Boyar madde çözeltilerinin hazırlanmasında GFL™ 2001/2 marka destile su cihazıyla elde edilen saf su kullanılmıştır. Arıtma işlemlerinde Akkim firmasından temin edilen %30 luk H₂O₂ (peroksit) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tüm pipet ve balon jojeler kalibrasyonlu ve sertifikalıdır.

7.3.1.2 Kullanılan Cihazlar

- a) Öğütücü-Spex™ 8000 D Mixwe/Mil
- b) Bruker™ AXS D8 ADVANCE XRD
- c) Fotoreaktör
- d) HACH / 550 TOC-TN
- e) Manyetik karıştırıcı (IKA)
- f) Terazî (AND)
- g) Etüv (Binder ED115)
- h) Destile su cihazı (GFL 2001/2)

7.3.1.3 Demir doplama işlemleri

Karakterizasyon sonucu uygun bulunan, 700 °C de 5saat tavllanmış rutil formundaki TiO₂ numunelerine %1 ve %4 Fe eklenerek 6 saat süre ile Spex™ DualMill öğütücü sisteminde öğütülmüştür. İşlemler oksijen (O₂) atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen rutil, Fe-Rutil tekstil atık suyunda yaygın olarak bulunan boyar madde BY 28 arıtımı çalışılarak arıtım kapasiteleri tespit edilmiştir.

7.3.1.4 Elde Edilen Malzemelerin Su Arıtımında Kullanılması

Üretilen rutil ve Fe doplu rutilin su arıtımında kullanımı araştırılmak üzere 10 farklı deney yapılmıştır. Literatürde Demir (Fe) dop edilen rutilin daha aktif olduğu gözlemlenmiş ve organik kirleticilerin arıtımında kullanıldığı belirtilmiştir [34,46]. Gerek rutil formda üretilen TiO₂ ve gerekse demir ile dop edildikten sonraki TiO₂ için su arıtımında herhangi bir performans gözlemlenmemiştir. Yapılan deneyler aşağıda açıklanmıştır.

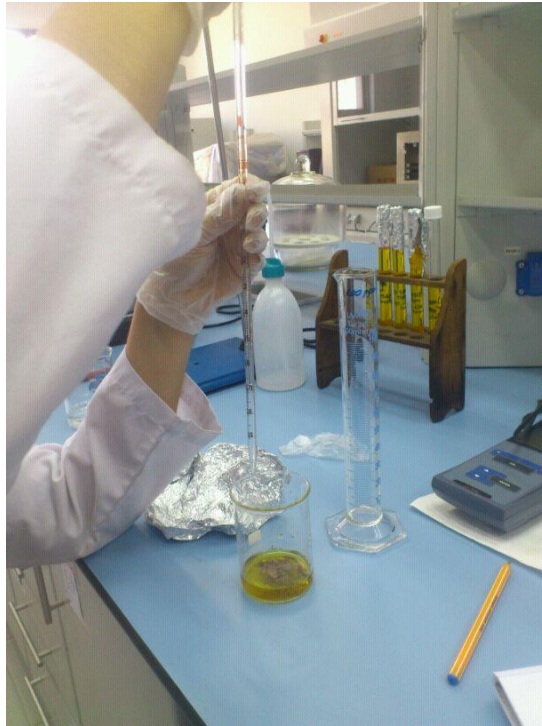
Deney 1. Basic Yellow 28 boyar maddesi ile 50 ppm çözelti hazırlanmıştır. Çözeltiye bu çalışmada üretilen TiO₂'den 25mg ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcı sistemi ile birlikte kurulan ve 8 W değerinde 5 UV ampülün kullanıldığı fotoreaktörde yapılan 30dk'lık deney sonucunda renk üzerinde herhangi bir açılma gözlemlenmemiştir. Deneylerde kullanılan fotoreaktör Şekil 7.8'de verilmiştir. Fotoreaktör çeker ocak içine yerleştirilmiştir ve işlem sırasında kapağı hiç açılmamıştır. Herhangi bir ilave malzeme eklenmemiştir. Denemelerden elde edilen rutil bazlı TiO₂ boyar madde oranı (BY28)

10g/l olacak şekilde seçilmiştir. Denemelerde Luzcam marka fotokatalitik reaktör kullanılmıştır. 40W ve 30dk deneme koşullarında çalışılmıştır.



Şekil 7.8 Fotoreaktör

Deney 2. 50 ppm Basic Yellow 28 çözeltisine 0.25 gram TiO_2 numunesi eklenmiştir (Şekil 7.9) ve 8 W lık UV lambalarından 5 adet kullanılarak hazırlanmış fotoreaktörde 1 saat süre ile çalışma yapılmıştır. Herhangi bir ilave malzeme eklenmemiştir. Renkte açılma gözlemlenmemiştir.



Şekil 7.9 TiO_2 Üzerine Çözelti İlavesi

Deney 3. 50 ppm Basic Yellow 28 çözeltisine 0.25 gram TiO_2 numunesi eklenmiştir ve 8 W lık UV lambalarından 5 adet kullanılarak hazırlanmış fotoreaktörde 1.5 saat süre

ile çalışma yapılmıştır. Herhangi bir ilave malzeme eklenmemiştir. Renkte açılma gözlemlenmemiştir.

Deney 4. 50 ppm Basic Yellow 28 çözeltisine 0.25 gram TiO_2 numunesi eklenmiştir ve 8 W lık UV lambalarından 5 adet kullanılarak hazırlanmış fotoraktörde 3 saat süre ile çalışma yapılmıştır. Herhangi bir ilave malzeme eklenmemiştir. Renkte açılma gözlemlenmemiştir.

Deney 5. 50 ppm Basic Yellow 28 çözeltisine 0.25 gram TiO_2 numunesi eklenmiştir ve 8 W lık UV lambalarından 5 adet kullanılarak hazırlanmış fotoraktörde 3 saat süre ile çalışma yapılmıştır. Çözelti çalışma öncesinde O_2 ile doyurulmuştur. Oksijen ilavesine rağmen renkte açılma gözlemlenmemiştir.

Deney 6. 50 ppm Basic Yellow 28 çözeltisine 0.25 gram Sigma Aldrich'ten temin edilen ticari rutil, TiO_2 numunesi eklenmiştir ve 8 W lık UV lambalarından 5 adet kullanılarak hazırlanmış fotoraktörde 3 saat süre ile çalışma yapılmıştır. Çözelti çalışma öncesinde O_2 ile doyurulmuştur. Ticari rutil ve oksijen ilavesine rağmen renkte herhangi bir açılma gözlemlenmemiştir.

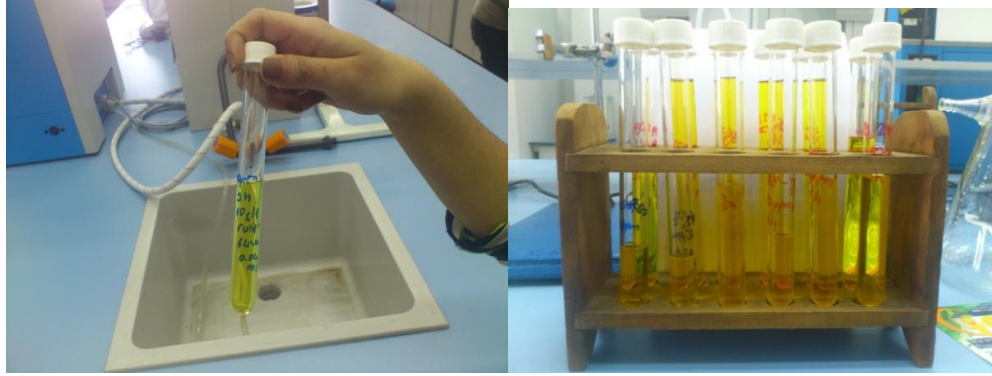
Deney 7. 50 ppm Basic Yellow 28 çözeltisine 0.25 gram Demir (Fe) dop edilmiş üretilen TiO_2 numunesi eklenmiştir ve 8 W lık UV lambalarından 5 adet kullanılarak hazırlanmış fotoraktörde 3 saat süre ile çalışma yapılmıştır. Herhangi bir ilave malzeme kullanılmamıştır ve renkte herhangi bir açılma gözlemlenmemiştir.

Deney 8. 50 ppm Basic Yellow 28 çözeltisine 0.25 gram TiO_2 numunesi eklenmiştir ve ilave olarak 0.04 mL %30 luk H_2O_2 (peroksit) eklenmiştir. 8 W lık UV lambalarından 5 adet kullanılarak hazırlanmış fotoreaktörde 3 saat süre ile çalışma yapılmıştır. Renkte açılma gözlemlenmemiştir.

Deney 9. 50 ppm Basic Yellow 28 çözeltisine 0.25 gram TiO_2 numunesi eklenmiştir ve ilave olarak 0.1 mL %30 luk H_2O_2 (peroksit) eklenmiştir. 8 W lık UV lambalarından 5 adet kullanılarak hazırlanmış fotoraktörde 3 saat süre ile çalışma yapılmıştır. Renkte açılma gözlemlenmemiştir.

Deney 10. 10 ppm Basic Yellow 28 çözeltisine 0.25 gram TiO_2 numunesi eklenmiştir ve ilave olarak 0.04 mL %30 luk H_2O_2 (peroksit) eklenmiştir. 8 W lık UV lambalarından 8

adet kullanılarak (toplam 64 W) hazırlanmış fotoreaktörde 3 saat süre ile çalışma yapılmıştır. Renkte açılma gözlemlenmemiştir. Ayrıca bir deneme sonrası TOC analizi yapılmış ve total karbon miktarının da değişmediği görülmüştür. Giriş çözeltisinin total organik karbon miktarı, TOC= 11.89mg/L ve toplam azot miktarı, TN=1.17mg/L çıkmıştır. Yapılan deneyler neticesinde Şekil 7.10 da görülen çözeltilerde herhangi bir renk değişimi olmadığı görülmektedir.



Şekil 7.10 Deney Sonucu Renk Değişimi

7.3.2 TiO₂'nin Cu ile Dope Edilmesi

7.3.2.1 Kullanılan Kimyasallar

Doping yönteminde Sigma Aldrich marka %99.9 saflıkta Bakır, Cu kullanılmıştır.

7.3.2.2 Kullanılan Cihazlar

- a) Öğütücü-Spex™ 8000 D Mixwe/Mil
- b) Terazî (AND)
- c) Etüv (Binder ED115)

7.3.2.3 Bakır Doping İşlemleri

Karakterizasyon sonucu uygun bulunan, 700 °C de 5 saat işlem görmüş TiO₂ numunesinden 1.94 gram tartılarak öğütme için ayrı bir kaba alınmıştır. Ardından toplam hacim 2 gram olacak şekilde %2.5 Cu tozu alınarak karıştırılmıştır [48]. Yapışmayı engellemek için %2 stearik asit kullanılmıştır. Öğütme 3 saat süresince Spex™ Dualmill öğütücüde ve normal atmosfer koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra öğütülmüş tozlar Şekil 7.11’de görüldüğü halde öğütme haznesinden çıkarılmıştır ve toz formda elde edilememiştir. Şekil 7.11 de toz formda giren malzemenin yapışma özeliği göstererek hazneden küresel biçimde sert bir malzeme olarak çıkışı görülmektedir. Bu formdaki malzeme su arıtımında kullanılamamaktadır. Bu nedenle karakterizasyonu yapılmamıştır.



Şekil 7.11 %2.5 Cu (Bakır) dop edilmiş TiO₂ (rutil) örneği

7.4 2. Bölüm Çalışmaları

7.4.1 Alüminyum Titanat (Tialit) Seramiğinin Üretimi

7.4.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Metko Suzer firmasından temin edilen alumina (Al₂O₃) kullanılmıştır. Atık metal esaslı medikal malzeme atığından elde edilen rutil formda TiO₂ kullanılmıştır. Karşılaştırmalar için Sigma Aldrich firmasından alınan rutil form titanyum dioksit kullanılmıştır. Deneyler süresince kullanılan su Elga marka destile su cihazı ile elde edilmiştir.

7.4.1.2 Kullanılan Cihazlar

- a) Fritsch™ Premium line Pulverisette 7 tipi öğütücü
- b) Turbula Mixer - homojen karıştırma
- c) Bruker™ AXS D8 Advance XRD
- d) Terazı (AND)

- e) Presleme Cihazı
- f) Protherm fırın
- g) Destile su cihazı (Elga)

7.4.1.3 Alüminyum Titanat Üretimi

Alüminyum titanat (Al_2TiO_5) yüksek termal şok direnci, düşük termal iletkenlik gibi eşsiz özellikleri bir arada barındıran bir seramiktir. Deneysel çalışmalarda hem ticari hem de denemelerde üretilen rutil TiO_2 ile çalışılmıştır. Üretilen TiO_2 (rutil) ile hazırlanan tialit numunesi karşılaştırma yapabilmek için Sigma Aldrich den temin edilen ticari rutil ile üretilen tialit numunesi ile karşılaştırılmıştır. Numuneler aşağıdaki kompozisyonda hazırlanmıştır.

Tartılarak alınan numune miktarları sitokiyometrik oranda alınmıştır. Tialit oluşum tepkimesi aşağıda verilmektedir.



Hazırlanan numuneler küçük kavanozlara konulmuştur ve herhangi bir şekilde açılmasına maruz kalmaması için sıkıca bantlanmıştır (Şekil 7.12). Homojen karışmanın sağlanması için Turbula Mixer da en yüksek devirde 1 saat karıştırılmıştır. Numunelerin Turbula Mixer a yerleştirilmesi görüntüleri Şekil 7.13'te verilmiştir.



Şekil 7.12 Alumina ve rutilin Karıştırma Öncesi Görünümü



Şekil 7.13 Numunelerin Turbula Mixer'a Yerleştirilmesi-Homojen Karıştırma İşlemi

Turbuladan çıkan malzeme Fritsch™ Premium line Pulverisette 7 tipi öğütücüde kuru karıştırma yöntemi ile öğütülmüştür. Öğütücü modeli Şekil 7.14'de verilmektedir.



Şekil 7.14 Fritsch™ Premium line Pulverisette 7

Öğütme işleminde zirkonya bilya kullanılmıştır. Bilya toz oranı 10:1 olarak belirlenmiştir. Öğütmede kullanılan bilyalar Şekil 7.15'te görülmektedir.



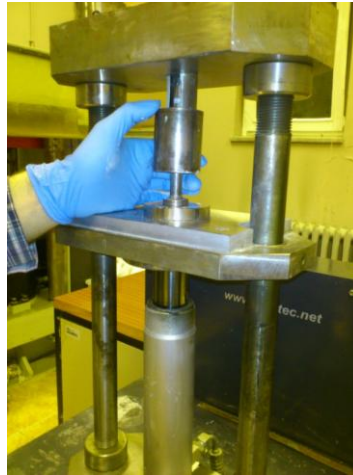
Şekil 7.15 Öğütme İşleminde Kullanılan Zirkonya Bilyalar

Bilyalar öğütme haznesine konulduktan sonra tozlar üzerine eklenmiştir. Böylelikle tozların bilyalar arasında dağılımı Şekil 7.16'da görüldüğü gibi sağlanmıştır.

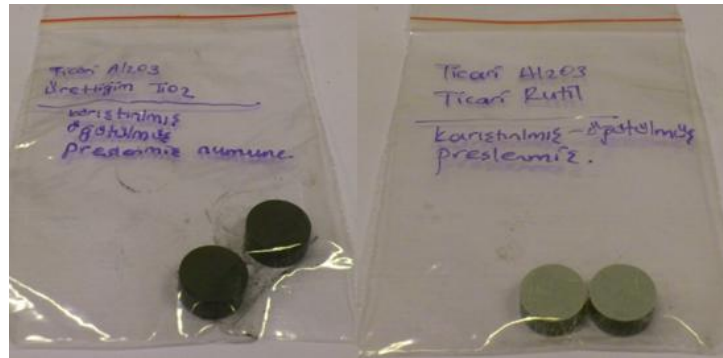


Şekil 7.16 Öğütme Haznesinde Bilya ve Tozların Yerleşim Düzeni

Öğütme işlemi her iki numune için de 30 dakika süre ile 800 rpm de uygulanmıştır. Öğütme sonrası çıkan tozlar bilyalardan ve hazneden temizlenmiştir ve tekrar bir kaba alınmıştır. Sinterleme işlemi için preslenmiştir. Presleme işlemi 230-240 MPa basınç kullanılarak gerçekleştirilmiş ve pres kalıbının haznesi 12.1 mm olup ortalama preslenmiş numune çapı 1-1.2 cm olarak ölçülmüştür. Presleme cihazı Şekil 7.17’de ve preslenmiş numuneler Şekil 7.18’de gösterilmektedir.



Şekil 7.17 Presleme Cihazı



Şekil 7.18 Preslenmiş Numuneler

Preslenmiş numuneler sinterleme işlemleri için sırası ile 3 farklı sıcaklık olan, 1500 °C, 1400 °C ve 1600 °C’de 7 °C/dk hız ile ısınma hızı ve 10 °C/dk soğuma hızı ile Protherm™ fırında sinterlenmiştir. Her bir sıcaklık değerine ulaşıldığında 2 saat boyunca sinterleme işlemi uygulanmıştır. Şekil 7.19’da Protherm fırın ve malzemelerin yerleştirilme şekilleri yer almaktadır.



Şekil 7.19 Protherm™ Fırın ve Malzemelerin Yerleştirilmesi

Sinterleme işlemi tamamlanmış malzemeler Şekil 7.20’de görüldüğü gibi işlem sonunda elde edilmiştir. İnceleme yapıldığında 1400 °C’de sinterlenme işlemi uygulanmış malzemelerde, sinterleme oranlarının düşük olması yoğunluk ve sertlik ölçümleri ile de tespit edilmiştir.



Şekil 7.20 Sinterleme İşlemi Uygulanmış Numuneler

7.4.1.4 Numunelerin Sertlik Tayinleri İçin Bakalite Alınması

1500 ve 1600 °C sıcaklıklarında sinterlenmiş numunelerden medikal atık talaşı üzerinden elde edilen ve ticari rutil kullanılarak hazırlanan tailit numunelerinden örnek alınmıştır. Sertlik ölçümleri için bakalite alma Şekil 7.21’de gösterilen cihaz kullanılarak tamamlanmıştır. Bakalit işleminde kullanılan toz “bakalit black” ticari adı

ile fenolik reçine esaslıdır. Bakalit tozu 15 mL tartılarak kaplanacak numune ile birlikte Struers Labopress-1 cihazında bulunan kaplama haznesine konulmuştur. 20 kN yük altında 180 °C’da bakalit kaplama soğutma işlemleri ile birlikte toplam 5 dakika sürmektedir. İlk 2 dakika sıcak işlem ile reçine içine malzemenin alınması işlemidir. Geri kalan 3 dakika ise su ile soğutma yapılarak kalıplama tamamlanmıştır.



Şekil 7.21 Struers™ Bakalite Alma Hazırlama

Şekil 7.22’de bakalite alınmış numunelerin görünümü verilmiştir. Beyaz görünümlü numune ticari rutil ile üretilmiş tialit numunesidir. Kahverengi görünümlü numune ise atık talaşından üretilmiş rutil ile elde edilen tialit numunesidir.



Şekil 7.22 Bakalite Alınmış Numuneler

Sertlik ölçümleri için bakalitlerin parlatılması gerekmektedir ve parlatma işlemleri Şekil 7.23’te gösterilen Struers™ marka otomatik parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.23 Struers™ Otomatik Parlatma Cihazı

Uygulanan basamaklar,

1. Aşama: Piano aşamasıdır. Kullanılan çözelti sudur. Parlatma süresi 2dk'dır. 300devir/saniye ile bakalite parlatma aşamasının 1. Basamağı uygulanmıştır.
2. Aşama: Largo aşamasıdır. Kullanılan çözelti Allargo olarak adlandırılmaktadır. Parlatma süresi 3dk'dır. 150devir/saniye ile bakalit parlatma aşamasının 2. Basamağı uygulanmıştır.
3. Aşama: Dac aşamasıdır. Kullanılan çözelti Dac (Dia doublo poly 3µm) çözeltisidir. Parlatma süresi 4dk'dır. 150 devir/saniye ile bakalit parlatma aşamasının 3. Basamağı uygulanmıştır.
4. Aşama: Chem aşamasıdır. Kullanılan çözelti Opino (Colloidal Silica 50nm alkaline) çözeltisidir. Parlatma süresi 2dk'dır. 150 devir/saniye ile bakalit parlatma aşamasının 4. Basamağı da tamamlanmıştır.

Sinterlenmiş numuneler bakalite Alındıktan sonra mikrosertlik testi cihazı (Schimadzu™) (Şekil 7.24) ile Vickers sertlik değerleri ölçülmüştür. Testler 200 kg yük 20 sn süreyle uygulanarak en az 10 ölçüm alınıp ortalama değerleri alınarak yapılmıştır. Vickers sertlik ölçme yöntemi, sertliği ölçülecek malzeme parçasının yüzeyine, tabanı kare olan piramit şeklindeki bir ucun belirli bir yük altında daldırılması ve yük kaldırıldıktan sonra meydana gelen izin köşegenlerinin ölçülmesinden elde edilir. Vickers sertlik değeri, piramit şeklindeki dalıcı ucun belirli bir yük altında ve belirli bir süre uygulanması ile malzeme yüzeyinde meydana getirdiği izin büyüklüğü ile ilgili bir değerdir. Meydana gelen iz taban köşegeni (d) olan kare bir piramittir ve tepe açısı dalıcı ucun tepe açısının aynıdır = (136°). Vickers sertlik değeri, kg olarak ifade edilen deney yükünün (mm²) olarak ifade edilen iz alanına bölümüdür ve Vickers sertlik formülü denklem (7.2)'de verilmektedir.

$$V [\text{kg/mm}^2] = 1854/d^2 \quad (7.2)$$

Yapılan ölçümlerde 1500 °C'de ticari rutil kullanılarak hazırlanmış numunenin sertlik değeri alınan numunenin 10 değer ortalamasına göre yaklaşık 420 kg/mm² iken 1600 °C'de ticari rutil kullanılarak hazırlanmış numunenin sertlik değeri yaklaşık 610 kg/mm² olarak ölçülmüştür. 1500 °C'de atık talaştan üretilen rutili kullanarak

hazırlanmış alüminyum titanat numunesinin sertlik değeri 220 kg/mm^2 iken 1600°C 'de ticari rutil kullanılarak hazırlanmış numunenin sertlik değeri yaklaşık 410 kg/mm^2 olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.24 Schimadzu™ Micro Sertlik Ölçüm Cihazı

7.4.1.5 Numunelerin Arşimed Yoğunluk Tayinleri

Numunelerin yoğunluk tayinlerinin yapılabilmesi için farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş her bir numuneden 2'şer adet alınmıştır. 1400°C 'da sinterlenen malzemelerden atıktan üretilen rutilin kullanıldığı tialit numunesinden 2 adet ve ticari rutilin kullanıldığı tialit numunelerinden 2 adet alınmıştır. Aynı şekilde 1500°C 'da ve 166°C 'da sinterlenen numunelerden de yine 2'şer adet alınarak Şekil 7.25'de verilen düzenek kurulmuştur.



Şekil 7.25 Yoğunluk Tayini Öncesi Kaynar Su Düzenegi

Oda sıcaklığında bir behere su konularak hazırlanan düzenek içinde numuneler ile birlikte ısıtılmıştır. Kaynama noktasında numuneler kaynayan suyun içerisinde yaklaşık 1 saat bekletilmiştir. Ardından su içinden alınan numuneler Şekil 7.26’da verilen düzenekte olduğu gibi Arşimet yoğunluk tayini yapılmak üzere hazırlanır. Her bir numunenin havadaki ağırlığı ve sudaki ağırlığı alınmıştır. Ardından yoğunluk değerleri belirlenmiştir.



Şekil 7.26 Arşimet Yoğunluk Testi Düzeneği

Yapılan ölçümler sonunda elde edilen yoğunluk değerleri,

- 1600 °C’da sinterleme ile ticari rutil ve alumina kullanılarak üretilen alüminyum titanat numunesinin yoğunluğu 3.185 g/cm^3 olarak bulunmuştur.
- 1600 °C’da sinterleme ile atık talaştan elde edilen rutil ile ticari alumina kullanılarak üretilen alüminyum titanat numunesinin yoğunluğu 3.011 g/cm^3 olarak bulunmuştur.
- 1500 °C’da sinterleme ile ticari rutil ve alumina kullanılarak üretilen alüminyum titanat numunesinin yoğunluğu 2.974 g/cm^3 olarak bulunmuştur.
- 1500 °C’da sinterleme ile atık talaştan elde edilen rutil ile ticari alumina kullanılarak üretilen alüminyum titanat numunesinin yoğunluğu 2.821 g/cm^3 olarak bulunmuştur.
- 1400 °C’da sinterleme ile ticari rutil ve alumina kullanılarak üretilen alüminyum titanat numunesinin yoğunluğu 2.907 g/cm^3 olarak bulunmuştur.
- 1400 °C’da sinterleme ile atık talaştan elde edilen rutil ile ticari alumina kullanılarak üretilen alüminyum titanat numunesinin yoğunluğu 2.811 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

Sıcaklığın artması ile yoğunluğun yükselme sebebi, sinterleme ile birlikte numune boyutlarının küçülmesi ve buna bağlı olarak hacimlerinin küçülmesinden ileri gelmektedir. Yoğunluk artışı ile malzemenin sinterlenmesi de 1600 °C’de meydana geldiği görülmüş ve malzeme karakterizasyon sonuçları ile desteklenmiştir. Çalışmaya paralel olarak literatürde alüminyum titanat malzemesinin yoğunluk değeri yaklaşık 3.20 g/cm³ arasında verilmektedir [58].

7.5 Karakterizasyon Çalışmaları

7.5.1 XRD Analizi

Üretilen numunelerin XRD analizleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Bölümü laboratuvarında bulunan Bruker™ AXS D8 ADVANCE XRD cihazında yapılmıştır.

7.5.2 XRF Analizi

Üretilen numunelerin XRF analizleri, Metamin Refrakter Sanayi A.Ş. firması Laboratuvarlarında bulunan I-XRF Systems™ model 550i cihazında yapılmıştır.

7.5.3 Fotoluminesans Analizi

Üretilen numunelerin Fotoluminesans analizleri, Fatih Üniversitesi Nanoteknoloji Bölümü laboratuvarlarında bulunan UV-Vis PL-PLE Flüro spektroskopisi cihazında yapılmıştır.

7.5.4 Partikül Boyutu Dağılımı

Üretilen numunelerin partikül boyutu ölçümleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Bölümü laboratuvarında bulunan Malvern Mastersizer™ 2000 modeli cihazda yapılmıştır.

7.5.5 Termogravimetrik Analizi

Üretilen numunelerin termogravimetrik (DTA/TG) analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez laboratuvarında bulunan, SII™ Extra 600 marka DTA/TG Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılarak yapılmıştır.

7.5.6 SEM Analizi

Üretilen numunelerin SEM analizleri, İzmir İleri teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan Quanta™ markalı cihazda yapılmıştır.

7.5.7 TOC Analizi

Basic yellow 28 boyar maddesi ile hazırlanan atık sularda yapılan arıtma çalışmaları sonrası, suyun toplam organik karbon miktarı Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan HACH / 550 TOC-TN markalı cihazda yapılmıştır.

DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ**8.1 Numunelerin Karakterizasyon Sonuçları****8.1.1 Üretilen TiO₂'nin Karakterizasyon Sonuçları ve Değerlendirilmesi****8.1.1.1 XRF Analizi**

Yıkama sonucunda elde edilen talaş formdaki hiçbir öğütme işlemine tabi tutulmamış malzemenin XRF sonuçları Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Talaş Form Alaşım XRF Sonuçları

Element	Bileşim (% ağırlık)
Ti	> 84.9
Al	5.069
V	> 2.917
Fe	0.1652
Cu	0.0643

Firma tarafından verilen değerler ile örtüşen kimyasal analizde titanyum oranı, alüminyum ve vanadyum oranı çalışmalar için belirleyici bileşimdir. Öğütme işlemlerinin ardından 4 gramlık numune preslenerek XRF analizi yapılmıştır. Çizelge 8.2 de gösterilen XRF sonuçları 3 saat öğütme işlemine tabi tutulmuş numunenin kimyasal yapı analizi sonuçlarıdır.

Çizelge 8.2 Spex™ Tipi Öğütücüde 3 saat Öğütülmüş Numune XRF Sonuçları

Element	Bileşim (% ağırlık)
Ti	> 89.86
Al	6.1197
V	3.7385
Fe	0.227

Öğütme sonrası malzeme içeriği kıyaslandığında titanyum oranı daha yüksek görülmektedir. XRF. Öğütme öncesi yapılan ölçümde çıkan element yüzdeleri öğütme sonrasında yapılan analizde görülmemektedir. Tavlama yapıldıktan sonra alınan XRF sonuçları Çizelge 8.3’de gösterilmektedir. Tavlama işlemi 3 saat öğütme işlemi uygulanmış numuneye 700 °C’de 5 saat süre ile uygulanmıştır. Tavlama işleminde seramik kaplar kullanılmış ve malzeme eşit şekilde düzlenerek kap içinde yayılmıştır.

Çizelge 8.3 Spex™ Tipi Öğütücüde Öğütme İşlemi 3 saat Uygulanmış ve 700 °C’de 5saat Tavlanmış Numune XRF Analizi

Element	Bileşim (% ağırlık)
TiO₂	> 93.82
Al₂O₃	7.7395
V₂O₅	4.4
Fe₂O₃	0.4166

Tavlanmış malzemede demir oranının artış görülmektedir ve bu artışın öğütme sisteminde, Spex™ öğütme haznesi ve bilyelerden geldiği düşünülmüştür. Öğütme sonrasında malzemeler oksit forma dönüşmüştür. Demir (Fe) ilavesi modifiye edilen Titanyum dioksit %4 lük Fe ile 6 saat Spex™’te öğütüldükten sonra aşağıdaki XRF sonucunu vermektedir. Titanyum dioksit düşüşü yüzdesel olarak demir oksit in artışına dayanmaktadır.

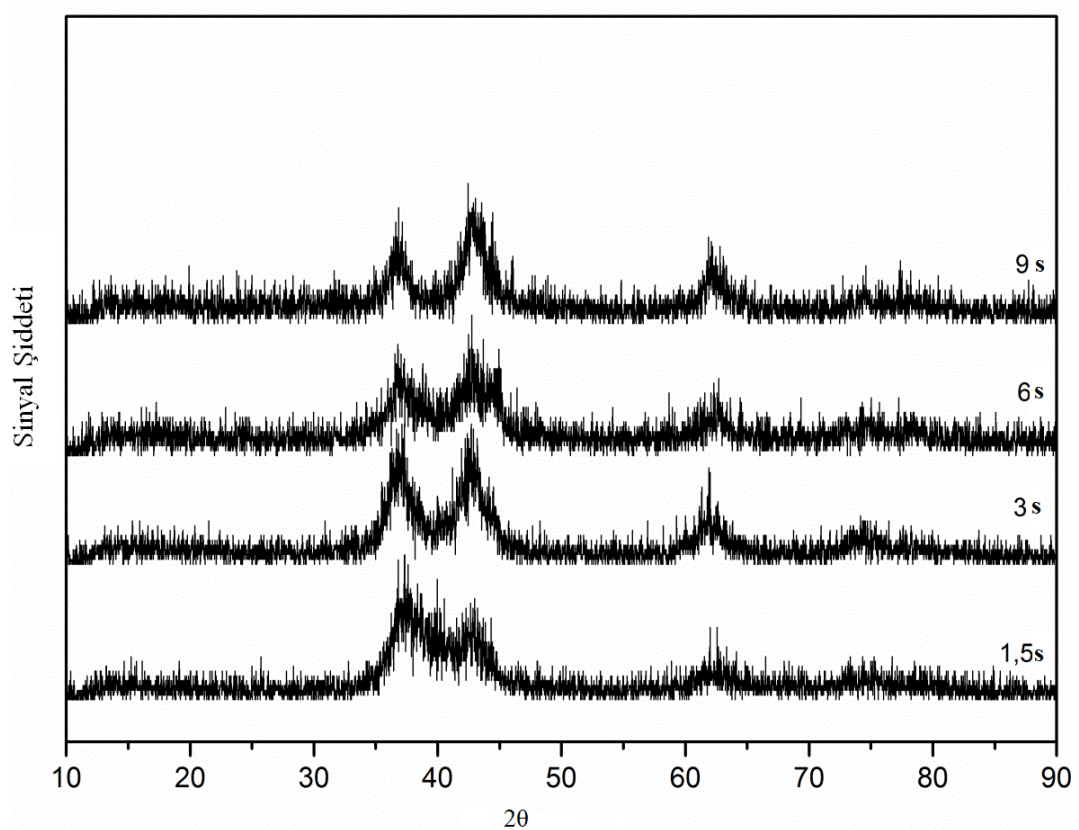
Çizelge 8.4 %4 Fe ilave edilerek 6 saat öğütülmüş TiO₂ örneğinin XRF sonuçları

Element	Bileşim (% ağırlık)
TiO₂	> 91.74
Al₂O₃	7.2735
V₂O₅	4.2756
Fe₂O₃	8.633

Karşılaştırma yapılması amacı ile ticari TiO_2 olarak kullanılan Degussa-P25 malzemesi ile de Fe ile öğütme işlemi uygulanmış ve XRF sonuçları aşağıda verilmiştir. Fe_2O_3 yüzdesinin büyük çıkma sebebi oksit forma tutunmasından ileri gelmektedir. Her elementin bileşik yapma durumu farklıdır. Fe, oksitlenerek yüzdesel olarak artış göstermiştir.

8.1.1.2 XRD Analizleri

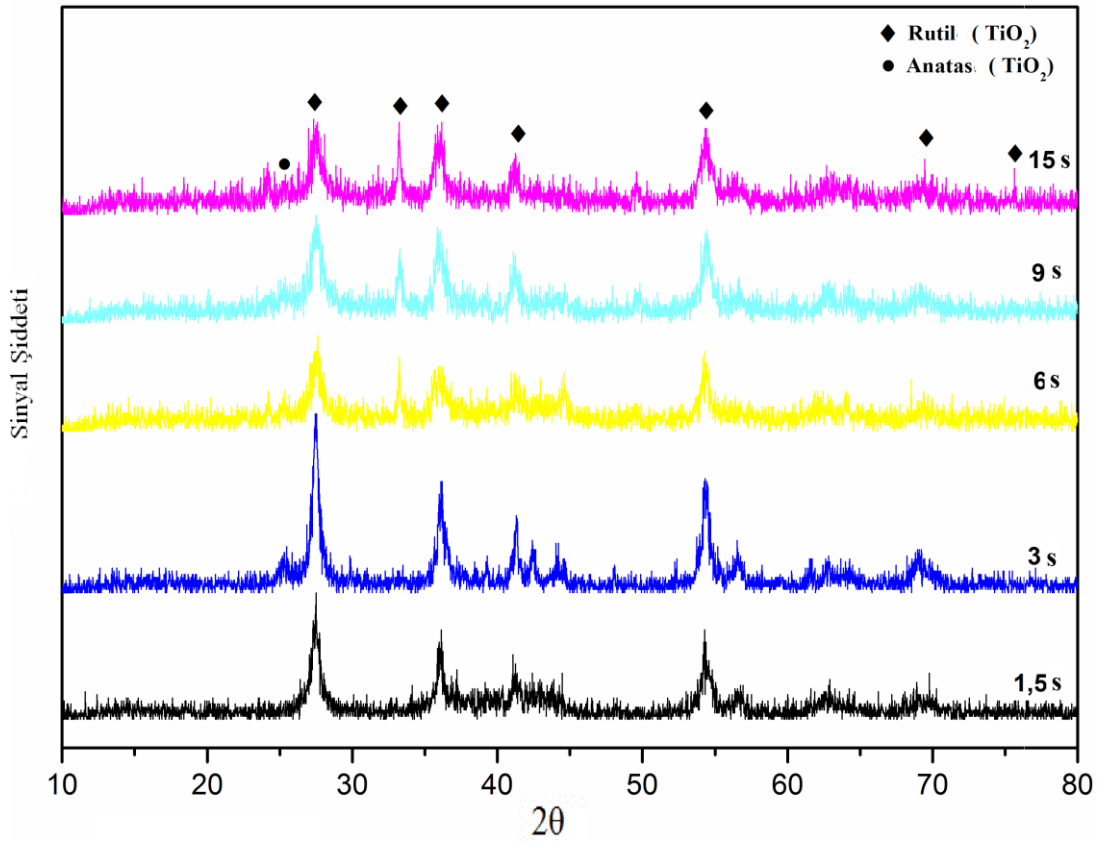
Yıkama sonucunda elde edilen talaş formdaki numunenin farklı öğütme sürelerindeki XRD sonuçları Şekil 8.1’de verilmiştir. Yapılan taramaya göre analizde belirli bir element baskın olarak saptanmamıştır. Bu durum alaşım formda olmasından ileri gelmektedir. Öğütme süreleri grafikte belirtildiği gibi 1.5, 3, 6, ve 9saat uygulanmıştır. Amaç farklı öğütme sürelerinde toz partiküllerinin gösterdiği topaklanmanın saptanması ve topaklanma olmadan uygun sürenin belirlenerek işlemlere devam edilmesidir. XRD analizleri $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ aralığında yapılmıştır.



Şekil 8.1 Spex™ tipi öğütücüde 3 s öğütme uygulanmış atık talaş tozların XRD paternleri

Yapılan çalışma sonrasında 3 saat öğütme işlemi uygun bulunmuştur ve bu süreden sonra malzemede topaklanma ve öğütücüde yapışma gözlemlenmiştir. XRD paternleri incelendiğinde 3 saat öğütülmüş ve 6 saat öğütülmüş malzeme 1.5 saat öğütülmüş ve 6 saat öğütülmüş malzemeye nazaran daha net pik göstermektedir. Malzeme alaşım olduğundan dolayı net bir element göstermemektedir [49]. Çalışmaların devamında 3 saat öğütülmüş malzeme yapışma gözlemlenmediği için devam eden denemelerde bu numune tercih edilmiştir.

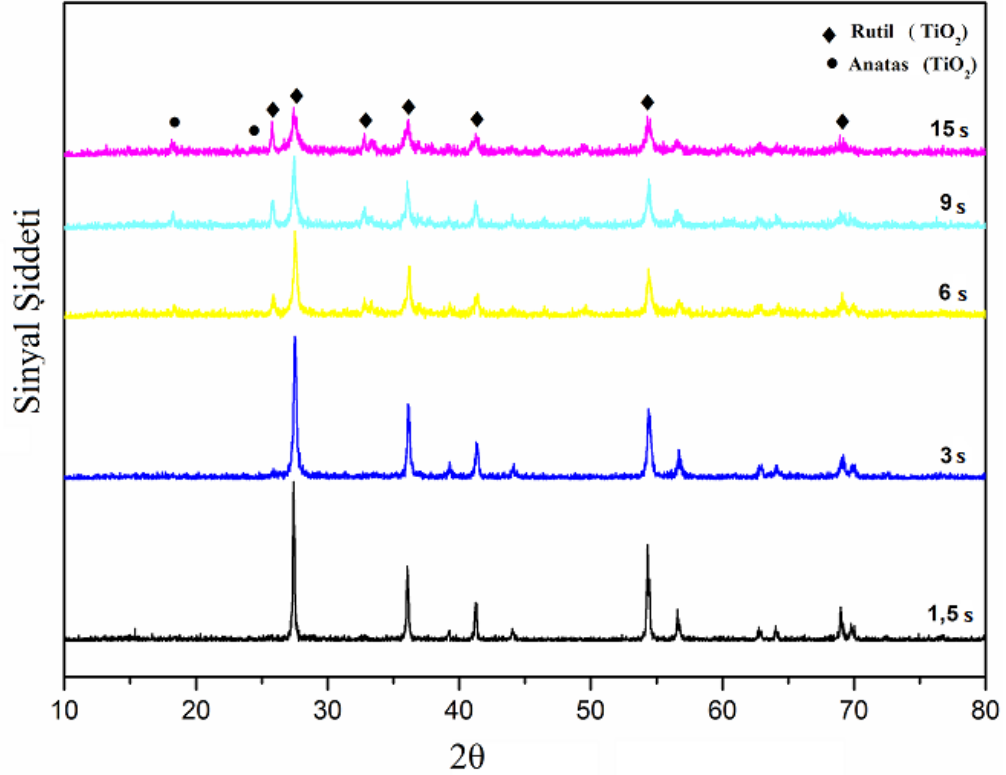
Tavlama işlemleri ve bu numunenin şartları, daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi uygun bir tavlama olması için ve renk değişimi homojen olan malzeme elde edebilmek için öncelikle 600 °C’de 5 saat süre ile uygulanmıştır. Şekil 8.2 de XRD paterni görülmektedir.



Şekil 8.2 1.5, 3, 6, 9 ve 15 saat süre ile öğütülmüş numunelerin 600 °C’de 5 saat süre ile tavlama sonrasındaki XRD paternleri

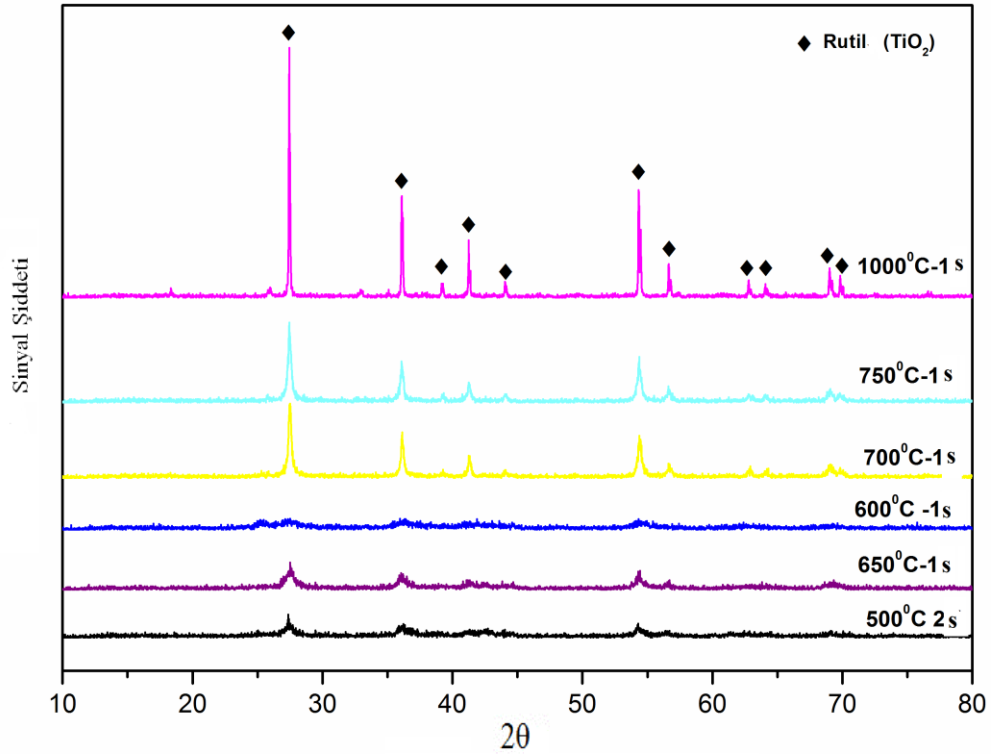
XRD paterninde görülebildiği gibi rutilin 600 °C’de ve 5 saat tavlama sonrasında standart piki 27°’de ve %100 sinyal şiddetinde görülebilmektedir. 25-26°’lerde anatas forma rastlanmış olursa da rutil form malzemenin ana yapısını oluşturmaktadır. 3 saat öğütme işlemi XRD piklerinden yola çıkarak uygun bulunmuştur. Benzer bir örnekle

aynı öğütme sürelerinde fakat 700 °C de 5 saat süre ile tavllanmış titanyum dioksit numunelerine ise tekrar XRD analizi yapılmıştır ve seçilen 3 saatin ayrıca tavlama sıcaklığının uygunluğu araştırılmıştır. Şekil 8.3’de 700 °C de tavllanmış örneklerin XRD desenleri sunulmuştur.



Şekil 8.3 1.5, 3, 6, 9 ve 15 saat süre ile öğütülmüş numunelerin 700 °C de 5 saat tavlama sonrasındaki XRD paternleri

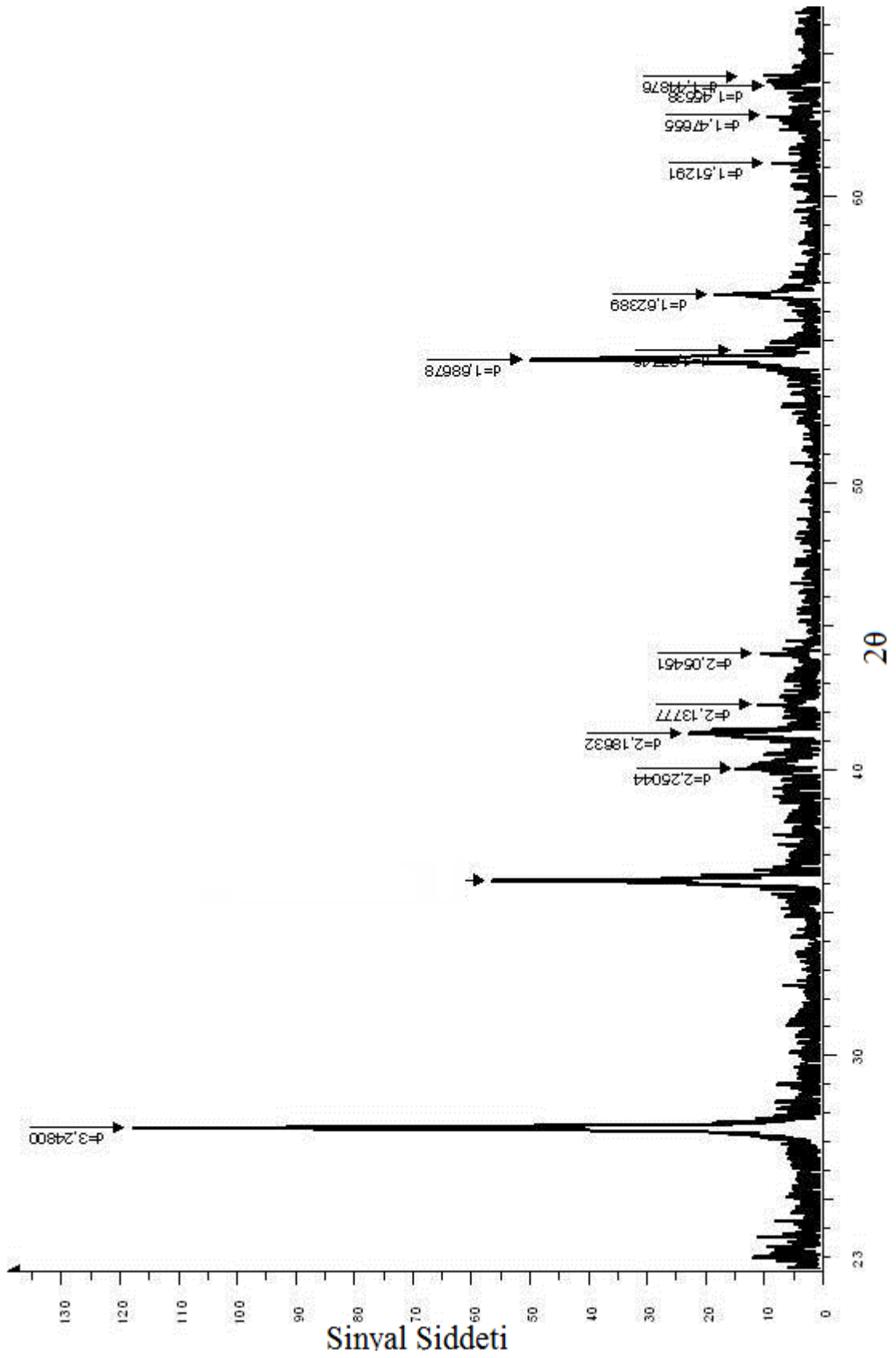
Şekil 8.3’teki XRD desenlerinde bir önceki analizde olduğu gibi rutil fazının standart pikleri bulunmaktadır. Yine 3 saat öğütme değerinde net pikler elde edildiği için öğütme süresi olarak 3 saat uygun görülmektedir ve bu şekilde sonraki çalışmalar için üretilecek malzeme 3 saat öğütme süresin üzerinden devam etmektedir. Çalışmaları netleştirmek ve en iyi TiO₂’yi elde etmek için 3 saat süre ile öğütülmüş farklı sıcaklıklarda tavllanmış numunelerin XRD grafikleri Şekil 8.4’de sunulmaktadır.



Şekil 8.4 Spex™ öğütücü değirmeninde 3 saat öğütülmüş ve 500, 600, 650, 700, 750 ve 1000 °C sıcaklık değerlerinde tavlanmış numunelerin XRD grafikleri

Grafikte ancak 600 °C ve üzerindeki değerlerde rutil fazına ait TiO_2 pikleri daha net görülmektedir. Literatürde yer alan rutil pikleri de 700 °C de elde ettiğimiz Şekil 8.4'deki pikleri doğrulamaktadır [50]. Bu sebeple uygun sinterleme sıcaklığı 700 °C seçilmiştir. Bu değer üzerindeki sıcaklıklardaki (750 °C ve 1000 °C) XRD grafiklerinde tüm pikler rutil fazına aittir.

XRD analizlerinin ışığında 3 saat öğütülmüş ve 700 °C'de 5 saat tavlanmış TiO_2 numunesinin XRD analizi bir kez daha gerçekleştirilmiş ve ayrıca “d” değerleri (düzlemler arası mesafe) belirlenmiştir. Şekil 8.5'de XRD ve “d” değerlerini, Çizelge 8.5'te d değerlerinin çizelgesini görebiliriz.



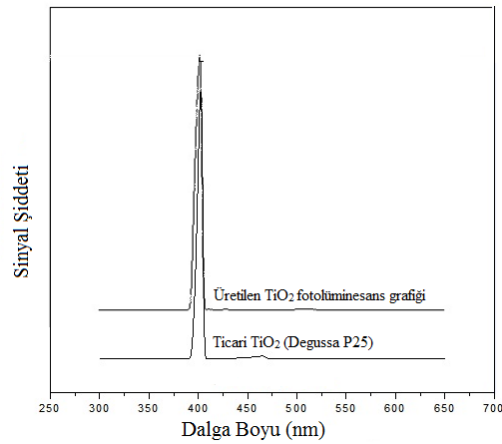
Şekil 8.5 Spex™ öğütücüde 3 saat öğütülmüş ve 700 °C de 5 saat tavlınmış numunenin XRD grafiğı

Çizelge 8.5 SpexTM öğütücüde 3 saat öğütülmüş ve 700 °C de 5 saat tavlanmış numunenin difraksiyon pik açıları ve şiddetleri

Difraksiyon Pik Açısı (Å)	Açı, 2-θ °	% Şiddet
d=4.144	21.427	17.0
d=4.097	21.672	27.5
d=3.248	27.438	100.0
d=2.486	36.107	48.4
d=2.250	40.033	12.9
d=2.186	41.259	20.0
d=1.687	54.345	43.0
d=1.677	54.672	13.1
d=1.624	56.635	16.4
d=1.359	69.066	15.5
d=1.345	69.884	14.2

8.1.1.3 Fotolüminesans Analizi

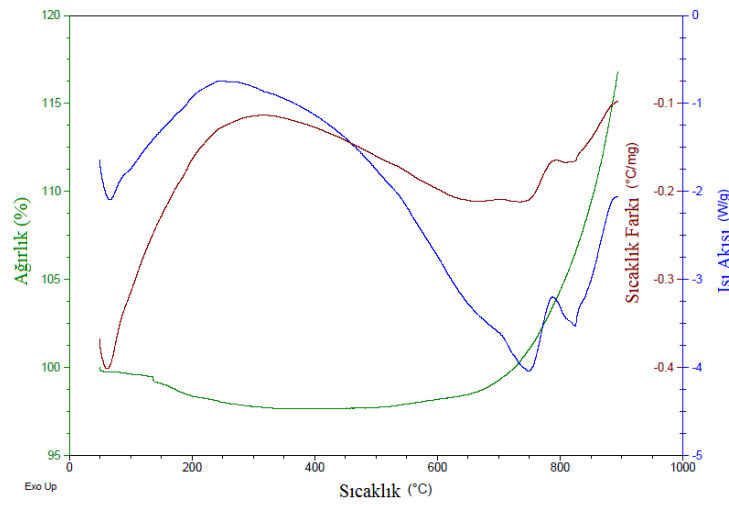
Üretilmiş TiO₂ nin ve Degussa P25'in fotolüminesans grafiği Şekil 8.6 da görülmektedir. Şekil 8.6 incelendiğinde üretilen TiO₂ nin ilk pikini 400 nm'de verdiği görülmektedir [34], [49]. Ticari numunenin gösterdiği ilk pik de yine aynı şartlarda 390nm-410nm arasındadır ve tez çalışmasında yapılan analizde aynı sonuç görülmüştür [34].



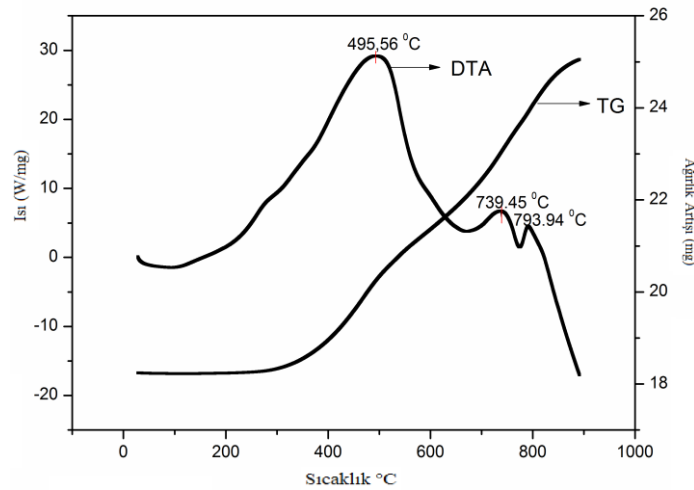
Şekil 8.6 Üretilen TiO₂ ve Degussa P25 fotolüminesans grafiği

8.1.1.4 DTA/TG Analizi

İlk aşamada atık talaştan hiçbir işlem görmemiş malzemeye DSC/TG analizi yapılmıştır ve Şekil 8.7 (a)'da görülmektedir. DSC grafiği incelendiğinde 820°C'de, ekzotermik bir pik görülmektedir. Bu pik Ti6AL4Valaşımının $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ dönüşümünü göstermektedir [72]. Ardından malzeme 3 saat süre ile öğütülerek elde edilen malzemenin DTA/TG eğrisi Şekil 8.7 (b)'de görülmektedir. Numunelerin termal karakterizasyonları TG/DTA SII Exstra 600 analiz cihazı ile 900 °C sıcaklığa kadar 10 °C/dakika ısıtma hızı kullanılarak Oksijen gaz atmosferi altında yapılmıştır. Numuneler Alümina potalarda analiz edilmiştir.



Şekil 8.7 (a) Atık Talaş Numunesinin DSC-TGA Eğrileri

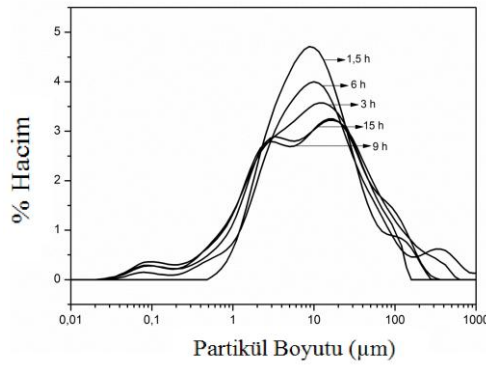


Şekil 8.7 (b) Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş Alaşım Numunesinin DTA ve TGA Grafikleri

Termal analizi incelenen 3 saat öğütülmüş numunenin 3 ana sıcaklıkta oksidasyon basamakları vermektedir. 1. Basamak TiO_2 oluşumunu göstermektedir. 2. Ve 3. Basamaklar alaşımın α ve β dönüşümlerini göstermektedir. DTA eğrisi göz önüne alındığında ilk ekzotermik pik 495.56°C de meydana gelmiştir ve TG eğrisine göre ortalama kütle kazanımı % 20.9 olarak görülmektedir. 1. tepkimeye bağlı gerçekleşen ikinci pik $630-772^\circ\text{C}$ arasında gerçekleşmiştir ve kütle kazanımı %8.6 olarak belirlenmiştir. Son basamak incelendiğinde $775-900^\circ\text{C}$ arasında son ekzotermik pik in meydana geldiği görülmektedir ve kütle kazanımı son basamakta ortalama olarak %8 olarak görülmektedir. Son aşamada bakıldığında toplam 3 ana ekzotermik pik DTA eğrisinden görülmektedir ve en yüksek pik sıcaklık değeri 793.94°C ile son basamakta görülmüştür. Toplam kütle farkı oksidasyona bağlı olarak %37.4 olarak hesaplanmaktadır.

8.1.1.5 Partikül Boyutu Analizi

Farklı öğütme sürelerini takiben gerçekleştirilen partikül boyut analizlerinin grafikleri Şekil 8.8.'de sunulmuştur. Süre arttıkça TiO_2 tozları yapışma özelliği gösterdiğinden topaklanma artmaktadır. 1.5 saat öğütülmüş numunenin ortalama partikül boyutu ölçümü $21.28\ \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır ve 3 saat öğütülmüş numunenin partikül boyutu $18.34\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. 9 saat öğütülmüş malzeme için bu değer $24.67\ \mu\text{m}$ ve 15 saat üretilmiş numune için $32.61\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Öğütme süresi arttıkça malzemenin tanecik boyutunun küçülmesi gerekirken topaklanma olmasından dolayı yapılan ölçümlerde büyüdüğü gözlemlenmiştir. Bir önceki analizlerde de olduğu gibi 3 saat öğütme işlemi uygulanmış numune seçilerek tez çalışmaları için kullanılmıştır.



Şekil 8.8 Numunelerin Partikül Boyutu Dağılımı Grafiği

8.1.1.6 Kristal Hacim ve Kafes Gerilimi

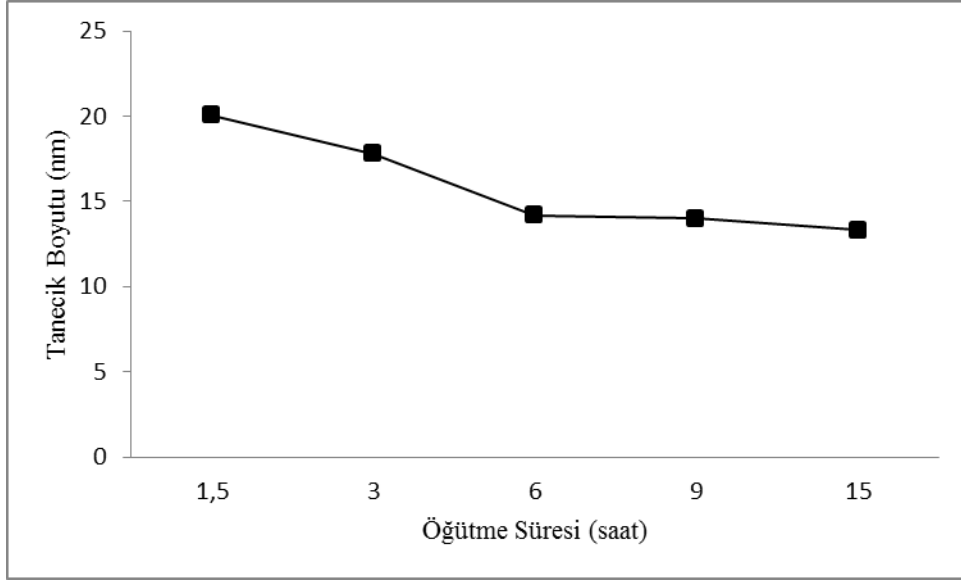
Çalışılan numuneler arasından 600 °C de 5 saat tavlanan ve 700 °C de 5 saat tavlanan malzemelerin kafes gerilimi ve kristal hacim analizleri yapılmıştır. Grafik olarak ve çizelge olarak değerler Çizelge 8.6 ve 8.7’de verilmiştir. Bu değerlerden görüldüğü gibi kristal hacim öğütme ile küçülmektedir.

Çizelge 8.6 Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 600 °C de 5 saat Tavlanan Numunelerin Tanecik Boyutu ve Kafes Gerilimi

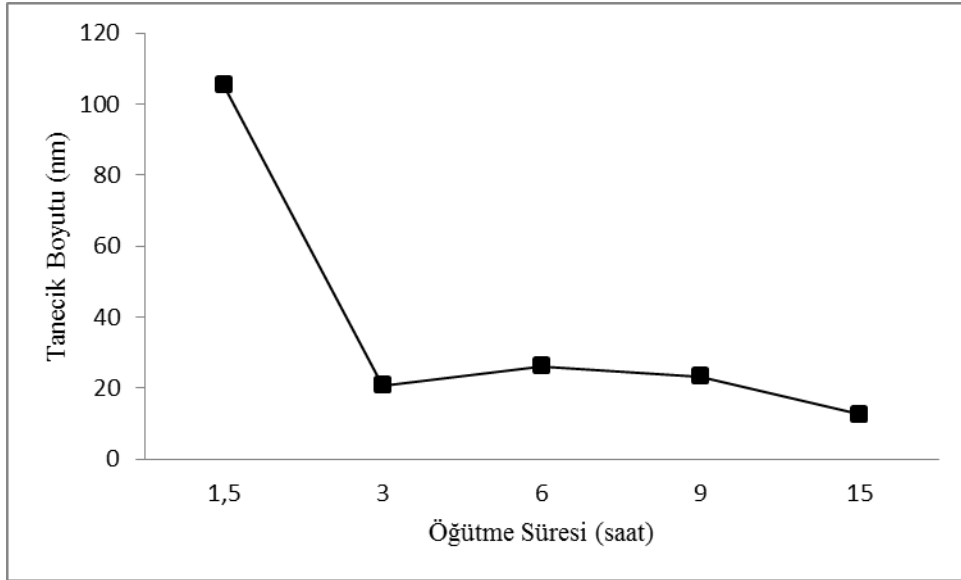
Öğütme Süresi (s)	Tanecik Boyutu (nm)	Kafes Gerilimi (%)
1.5	20.05	0.0863
3	17.8	0.09909
6	14.2	0.0569
9	14	0.05925
15	13.3	0.05965

Çizelge 8.7 Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 700 °C’de 5 Saat Tavlanan Numunelerin Tanecik Boyutu ve Kafes Gerilimi

Öğütme Süresi (s)	Tanecik Boyutu (nm)	Kafes Gerilimi (%)
1.5	105.3	0.04696
3	20.76	0.091
6	26.2	0.0526
9	23.3	0.0494
15	12.6	0.004745



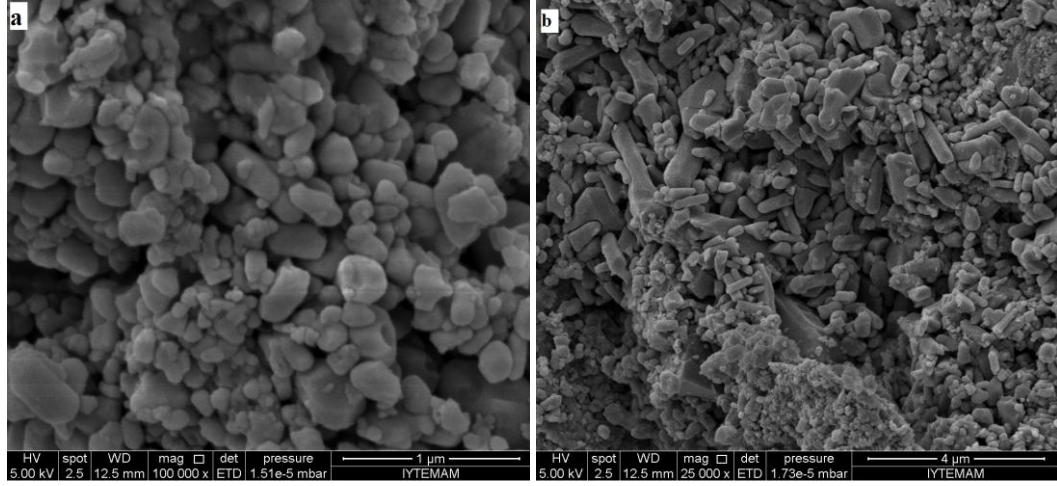
Şekil 8.9 Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 600 °C’de 5 Saat İşlem Görmüş Numunenin Tanecik Boyutu Değişimi



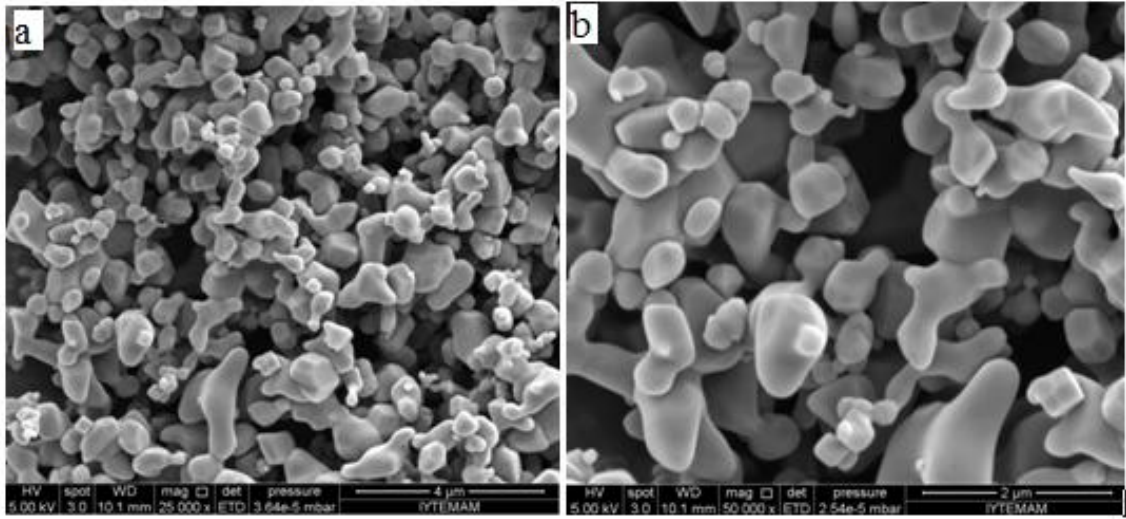
Şekil 8.10 Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 700 °C’de 5 Saat İşlem Görmüş Numunenin Taneceik Boyutu Değişimi

8.1.1.7 Atık Talaştan Üretilen TiO₂’nin SEM Analizi

Üretilen TiO₂ numuneleri arasından en uygun 700 °C’de 5 saat işlem görmüş numune seçilmiştir. Şekil 8.11’de farklı büyütmelerde SEM görüntüleri verilmiştir. Sigma Aldrich firmasından temin edilen rutil örneğinin SEM görüntüleri de Şekil 8.12’de verilmektedir.

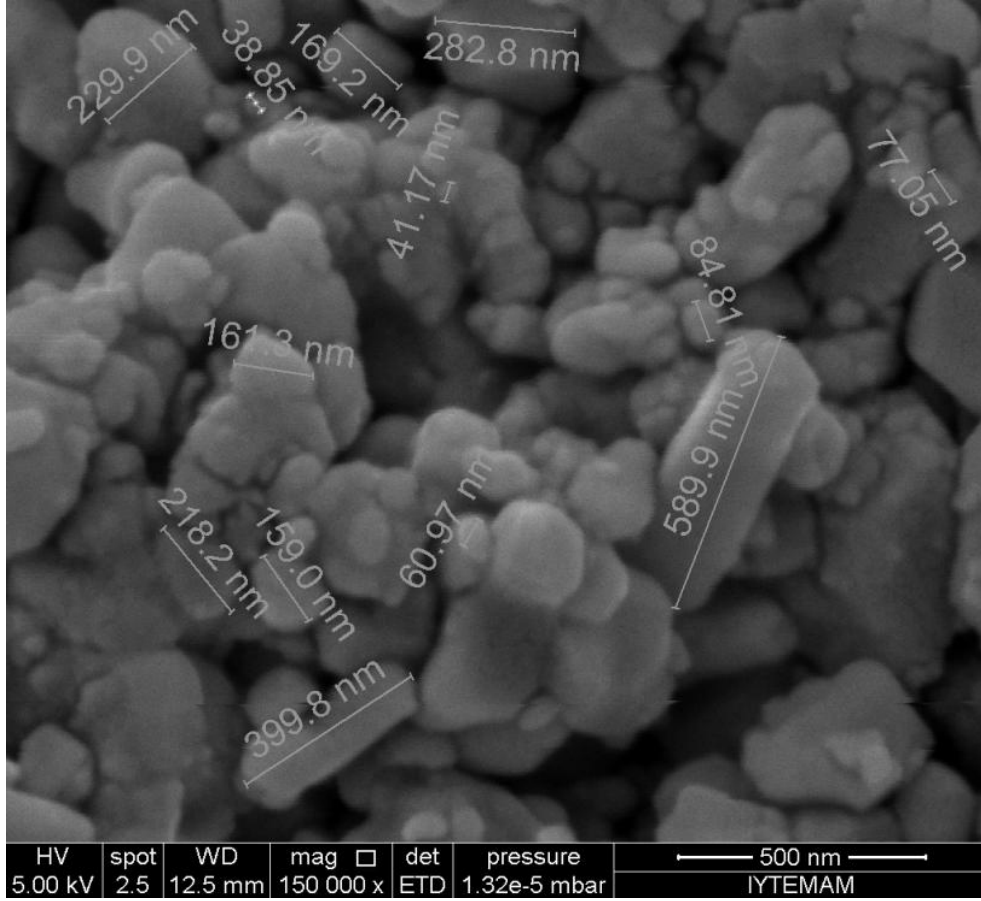


Şekil 8.11 a)100.000 X Büyütmede Üretilen Rutil Mikroyapısının SEM Görüntüsü
b)25.000X Büyütmede Üretilen Rutil Mikroyapısının SEM Görüntüsü



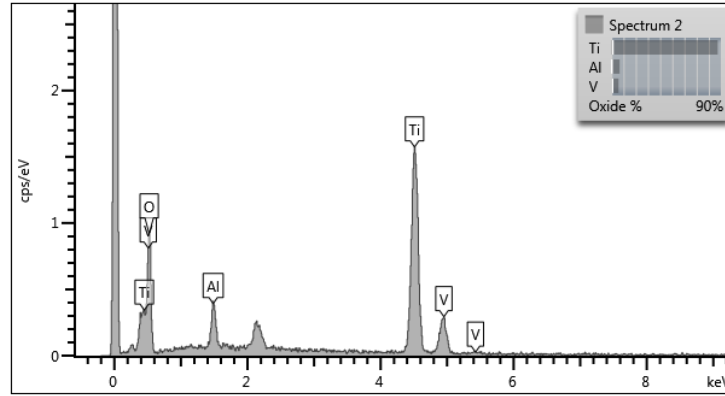
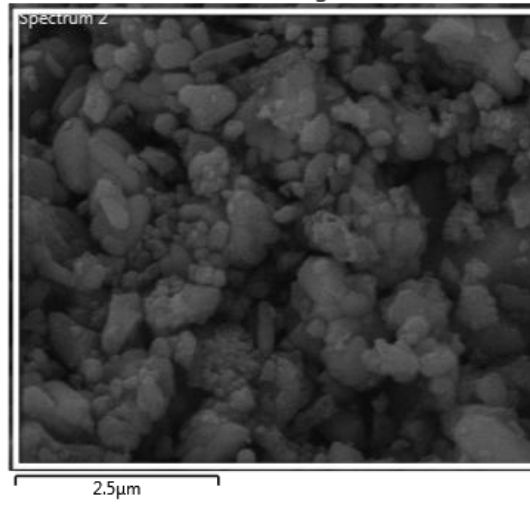
Şekil 8.12 a)25.000 X Büyütmede Ticari Rutil Mikroyapısının SEM Görüntüsü
b)50.000 X Büyütmede Ticari Rutil Mikroyapısının SEM Görüntüsü

Rutilin yapısı incelendiğinde tetragonal prizmatik yapıda olduğu görülmektedir. Farklı bölgelerden alınan elektron mikroskobu görüntüleri yapıda rutil olduğunu göstermektedir[54]. Şekil 8.13 de görüldüğü gibi rutilin tipik tetragonal yapısını gösteren tanecikler görülmektedir ve birbirine bağlı dört prizmatik yüzey $\{110\}$, dört adet yassı yüzeye $\{011\}$ bağlanmıştır [55]. Şekil 8.13’de üretilen rutilin partikül boyutu verilmektedir. En büyük parçacık 589 nm olarak ölçülmüştür.



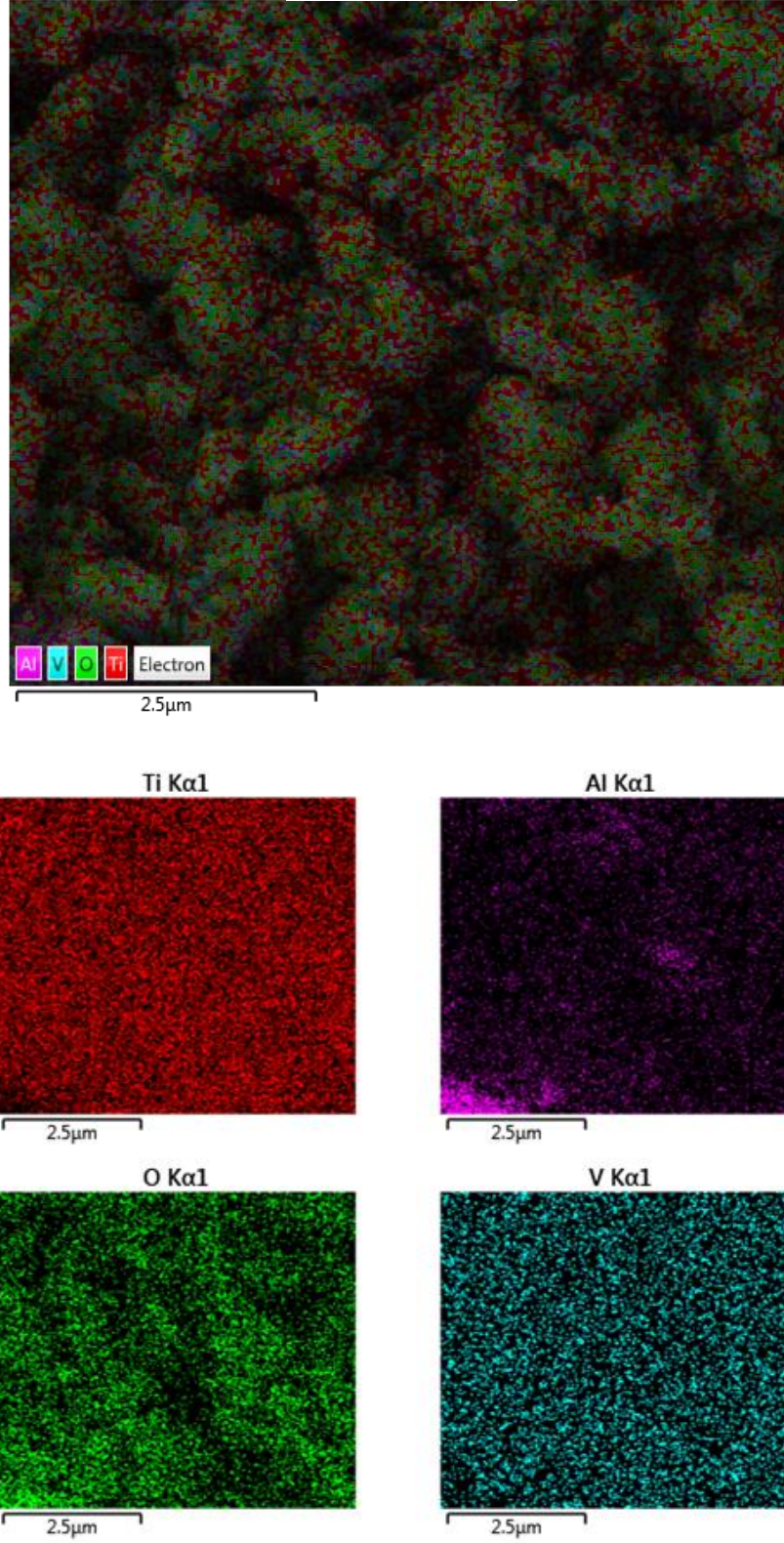
Şekil 8.13 Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 700 °C'de 5 Saat İşlem Gösteren Üretilen Rutil Tozlarının 150.000 X Büyütmede Çekilmiş SEM Görüntüsü ve Bu Tozların Üzerinde Gerçekleştirilen Partikül Boyut Ölçümleri

Üretilen rutilin Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) analizi yapılmıştır. Malzemede beklenen olası elementler atık talaş içeriğinde bulunan alüminyum ve vanadyumdur. XRD analizlerinde, bileşikte düşük yüzdelerde bulunduğundan dolayı kayda rastlanmamıştır. SEM-EDS analizi ile birlikte belirli yüzdelerde alüminyum ve vanadyumun yapıda çıktığı görülmüştür. Şekil 8.14'te malzemenin EDS analiz sonuçları görülmektedir,



Element	%Ağırlık	%Atom	Oksit	%Oksit
O	40.76	66.37		
Al	3.60	3.47	Al ₂ O ₃	6.80
Ti	53.36	28.48	TiO ₂	89.35
V	2.28	1.68	V ₂ O ₅	3.86
Total:	100.00	100.00		100.00

Şekil 8.14 (a) Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 700 °C'de 5 Saat İşlem Görevinde Üretilen Rutilin EDS Analizi Element Yüzdeleeri



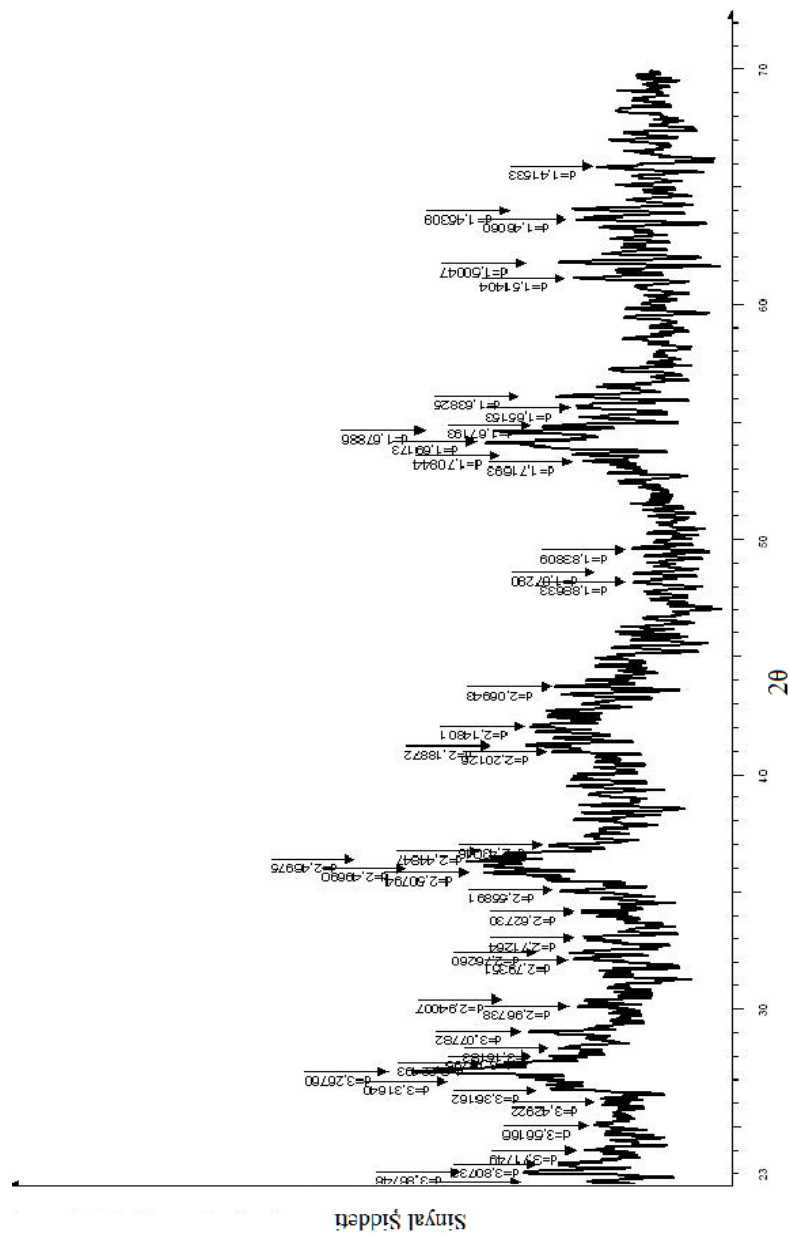
Şekil 8.14 (b) Spex™ Öğütücü Değirmende 3 saat Öğütülmüş ve 700 °C'de 5 Saat İşlem Görerek Üretilen Rutilin Noktasal Element Analizleri: Ti, Al, O ve V

8.2 1. Bölüm Çalışmaları Karakterizasyon Sonuçları

8.2.1 Fe (Demir) ile Doplanmış TiO_2 'nin Karakterizasyonu

8.2.1.1 XRD Grafikleri

Öğütme ve tavlama işlemleri, yapılan analizlerden kesinlik kazanmıştır ve %4 Fe ilavesi ile malzeme modifiye edilmiştir. 6 saat süren mekanik alaşımlama işleminin ardından malzemenin XRD paterni Şekil 8.15'te sunulmuştur.



Şekil 8.15 %4 Fe ile 6 saat Mekanik Alaşımlama İşlemi Sonrası XRD Paterni

Çizelge 8.8 Spex™ öğütücüde 3 saat öğütülmüş ve 700 °C de 5 saat tavlanmış numunenin %4 Fe ile 6 saat mekanik alaşımlama sonrası difraksiyon pik açıları ve şiddetleri

Difraksiyon Pik Açısı	Açı, 2-Theta °	% Şiddet
d=4.40	20.15	33.2
d=4.15	21.38	81.2
d=4.11	21.58	100.0
d=4.00	22.20	38.5
d=3.93	22.56	53.5
d=3.87	22.97	68.8
d=3.80	23.34	49.4
d=3.71	23.91	39.4
d=3.56	24.98	36.2
d=3.43	25.96	34.4
d=3.36	26.49	49.4
d=3.31	26.86	72.1
d=3.26	27.27	87.1
d=3.22	27.63	63.5
d=3.18	27.96	50.9
d=3.15	28.29	46.5
d=3.07	28.98	53.5
d=2.96	30.09	41.2
d=2.94	30.37	58.2
d=2.79	32.01	41.5
d=2.76	32.38	49.4
d=2.71	32.99	40.0
d=2.62	34.09	40.0
d=2.55	35.03	45.3
d=2.50	35.77	66.5
d=2.49	35.93	82.6
d=2.46	36.34	95.6
d=2.44	36.67	63.8
d=2.43	36.96	47.9
d=2.20	40.96	46.8
d=2.18	41.21	61.2
d=2.14	42.03	52.4

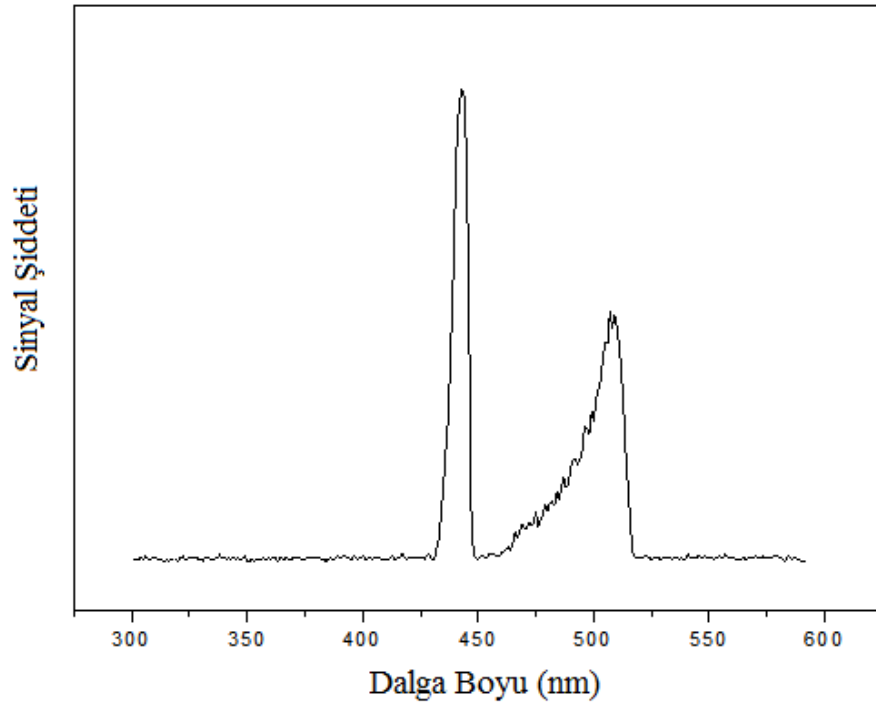
İki numune karşılaştırıldığında difraksiyon pik açılarının genişlediği görülmektedir. Bu durum Demir (Fe)'in kafes yapısına girmesinden kaynaklanmaktadır. Fotokatalitik aktiviteyi artırmak için bant genişliğini değiştirmek gerekmektedir ve son durumda yapılan XRD analizlerinde bu durum elde edilmiştir.

8.2.1.2 Fotolüminesans Analizi

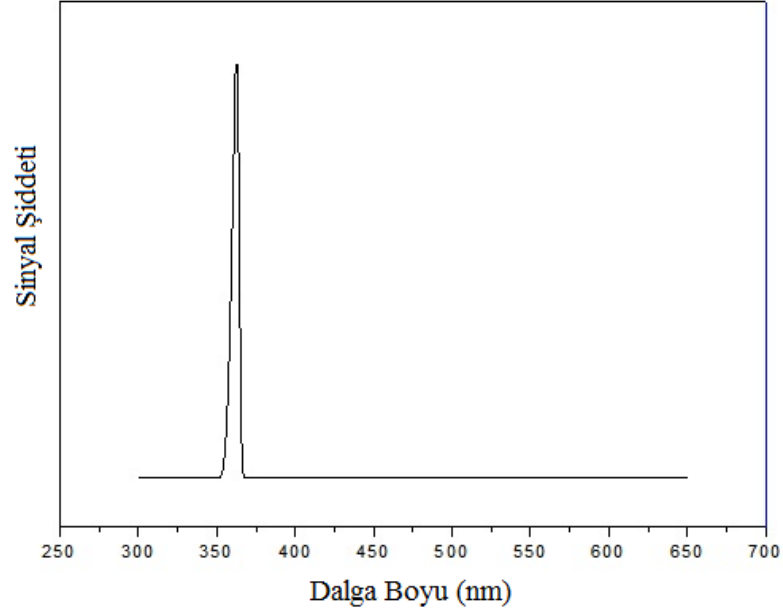
Malzemelerin fotokatalitik aktivitelerinin ölçülmesi için fotolüminesans analizleri yapılmıştır. %4 Fe dop edilmiş TiO_2 'nin bant aralığının genişleyip genişlemediğini karşılaştırmak için %1 Fe dop edilmiş TiO_2 hazırlanmış ve fotolüminesans analizi uygulanmıştır. Analizleri yapılan numuneler şunlardır:

- a) Üretilen TiO_2 + %4 Fe ilavesi ile mekanik alaşımlama yapılmış numune,
- b) Üretilen TiO_2 + %1 Fe ilavesi ile mekanik alaşımlama yapılmış numune.

Şekil 8.16, Şekil 8.17 sırası ile yukarıda verilen numunelerin fotolüminesans eğrilerini göstermektedir.



Şekil 8.16 Üretilen TiO_2 ve %4 Fe ile 6 saat mekanik alaşımlama işlemi uygulanmış numune



Şekil 8.17 Üretilen TiO_2 ve %1 Fe ile 6 saat mekanik alaşımlama işlemi uygulanmış numune

Fotoluminesans grafikleri incelendiğinde üretilen TiO_2 ve %4 Fe ile dope edilmiş malzemenin 450 nm değerine yakın dalga boyu değerinde pik verdiği görülmektedir. Standart rutilin ölçümlerine göre fotoluminesans değeri 410 nm de ilk piki verdiği bilinmektedir. P25 ise 390 nm de ilk pik değerini vermektedir. Çizelge 8.9’da ölçüm yapılan numunelerin pik değerleri özetlenmektedir.

Çizelge 8.9 Numunelerin Fotoluminesans Ana Pik Değerleri

Numuneler	Fotoluminesans Pik Değerleri
Üretilen TiO_2 + %4 Fe ilavesi ile mekanik alaşımlama yapılmış numune	447nm
Üretilen TiO_2 + %1 Fe ilavesi ile mekanik alaşımlama yapılmış numune	368nm
Üretilen TiO_2	405nm
Ticari TiO_2 (Degussa P25)	401nm

Yapılan çalışmalarda %4 Fe dop edilmiş TiO_2 örneği 420-440 nm dalga boyu arasında bulunmuştur. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar atık malzemeden üretilen TiO_2 ’in bant aralığının genişlediğini göstermiştir. Fakat yapılan çalışmalarda su arıtımında uygun olmadığı görülmüştür. Bant aralığının geniş olması, fotokatalitik bozunmada başarılı sonuç vereceğini göstermemektedir. Ek olarak degradasyon süreçlerini partikül boyutları da etkilemektedir [34].

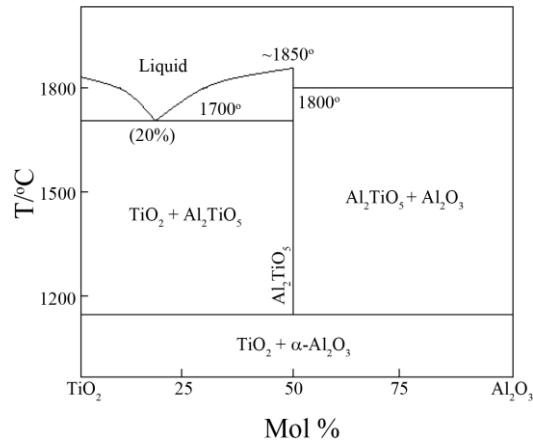
8.3 2. Bölüm Çalışmaları Karakterizasyon Sonuçları

8.3.1 Sentezlenen TiO₂ ile üretilen Alüminyum Titanat (Tialit) malzemesinin Karakterizasyonu

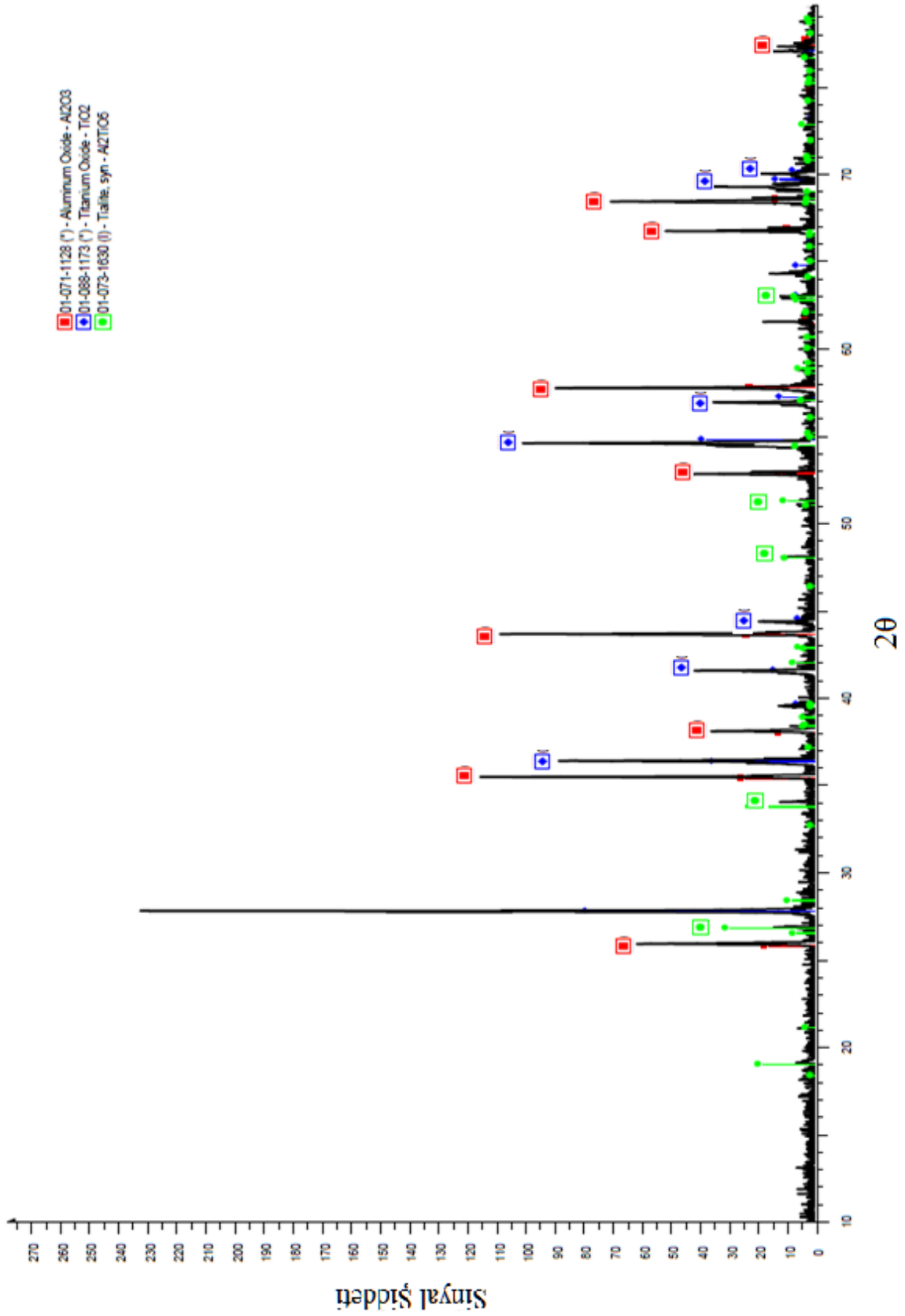
8.3.1.1 XRD Analizleri

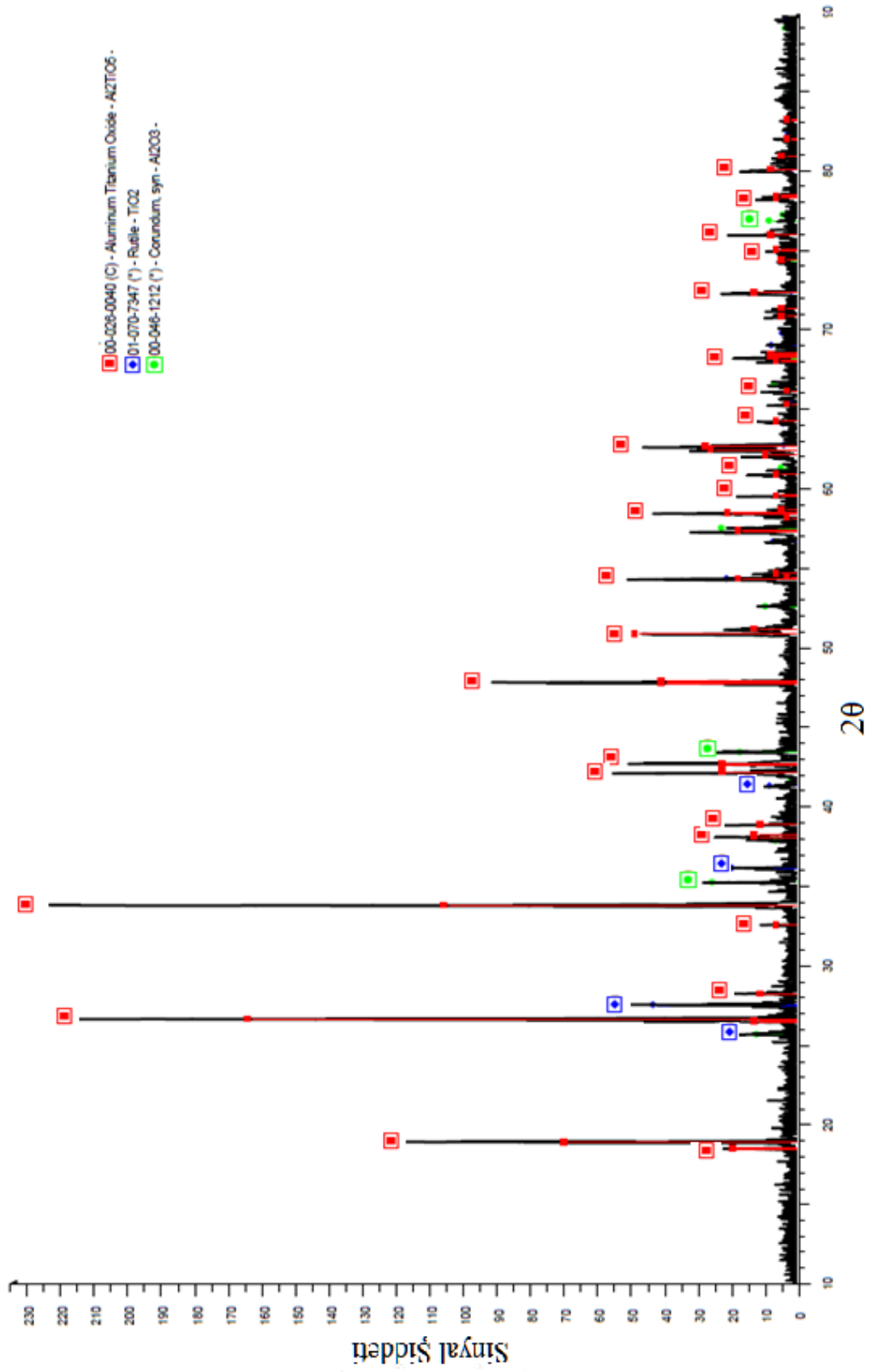
Deneysel çalışmalar sonucunda geliştirilen en uygun özelliklere sahip TiO₂ malzemesi ile Al₂O₃ kullanarak alüminyum titanat (Al₂TiO₅) üretimi üzerine çalışılmıştır. Sinterleme işlemleri 1400,1500 ve 1600°C de çalışılmıştır ve elde edilen malzemelerin XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 8.19’de 1400 °C sinterleme çalışmasının XRD grafiği verilmiştir. Şekil 8.19 atık malzemedan üretilen TiO₂ ile hazırlanmış tialit numunesinin XRD grafiğini göstermektedir. Grafik incelendiğinde tialit pikleri çıkan pikler ile eşleşmemiştir. TiO₂ pikleri ise grafik üzerindeki pikler ile örtüşmektedir. Bu da 1400 °C’ın sinterlenme için yeterli olmadığını göstermektedir. Alüminyum titanat oluşumu bu sıcaklıkta görülmemektedir. Şekil 8.20 1500 °C de yapılan sinterleme işlemi sonrası XRD grafiğini göstermektedir. Karşılaştırma yapılabilmesi için ticari rutil ile alüminyum titanat örneği hazırlanmış ve XRD analizi yapılmıştır. Ticari numune ile üretilen alüminyum titanat örneğinin XRD grafiği Şekil 8.21’de görülmektedir. Şekil 8.20 incelendiğinde Alüminyum Titanat (Tialit, (Al₂TiO₅)) formunun oluştuğu gözlemlenmiştir. Literatürde geçen tialit malzemenin verdiği pik değerleri analiz yapılan numune ile örtüşmektedir [51], [52]. Elde edilen TiO₂ nin alüminyum titanata dönüşme yüzdesi %90.1 olarak hesaplanmıştır. XRD grafiğinden %7.1 Al₂O₃ (Corundum) ve %2.8 TiO₂ (rutile) kaldığı tespit edilmiştir. XRD analizinden alınan veriye göre malzeme, ortorombik yapıdadır ve kafes parametreleri sırası ile a = 3.591 Å, b = 9.429 Å, c = 9.636 Å olarak belirlenmiştir. Numunede kalan rutil tetragonal yapıdadır. Kafes parametreleri sırası ile a = 4.593 Å, b = 4.593 Å, c = 2.961 Å olarak belirlenmiştir. Numune içinde bulunan dönüşmemiş Corundum (Al₂O₃), α grubuna aittir. Kafes parametreleri a = 4.759 Å, b = 4.759 Å, c =12.993 Å olarak verilmiştir. Tialit %100 şiddetindeki ilk pikini 26,539° (100-1-1-0) de vermiştir. İkinci büyük piki %64 şiddetinde 33.745° (64-0-2-3)’de vermiştir. Üçüncü büyük piki %42 lik şiddet ile 18.809° de ve yönelme indisi (42-0-2-0) olarak vermiştir. Al₂O₃ (Corundum) pikleri incelendiğinde ilk pik %100 şiddetinde 43.363° (1-1-3) de vermiştir. İkinci büyük pik, %90 şiddet ile 35.136° (1-0-4) da meydana gelmiştir. Üçüncü büyük piki hemen

ardından %80 şiddetinde ve 57.5°'de, yönelme indisi (1-1-6) olarak vermiştir. Dördüncü büyük piki %75 şiddet ile 25.584° (0-1-2) de vermiştir. Rutil incelendiğinde %100 lük pikini 36.5° de vermiş olduğu görülmektedir. Numunede Tialit üretimi %90 başarıdadır. Şekil 8.21 ticari rutil ile üretilen Aluminyum Titanat (Tialit, (Al₂TiO₅)) numunesinin XRD grafiğini vermektedir. Dönüşme %99.6 oranında gerçekleşmiştir. Numunede %0.4 oranında ticari rutil dönüşmeden kalmıştır. Tialitin verdiği pikler Şekil 8.20'de açıklanan değerlerde çıkmıştır. %100 şiddetinde pik açısı 26.539° olarak görülmektedir. Üretilen alüminyum titanat malzemesi ortorombik yapıdadır ve kafes parametreleri a= 3,591 Å, b= 9.429 Å, c= 9.636 Å olarak belirlenmiştir. Numunede kalan ticari rutil örneği monoklinik yapıdadır ve kafes parametreleri a= 12.208 Å, b= 3.749 Å, c= 6.535 Å olarak belirlenmiştir. Numunede başarılı bir dönüşüm olmuştur. XRD grafiklerinin karşılaştırmalı olarak verilışı Şekil 8.22'da verilmiştir. Şekil 8.23 incelendiğinde grafikte sadece tialit ve alüminyum oksit olduğu görülmektedir. Malzemede TiO₂ kalmamıştır. Dönüşüm oranı % 98.6 olarak hesaplanmıştır. Alüminyum titanat ortorombik yapıdadır ve kafes parametreleri a= 9.36 Å, b= 3.56 Å, c= 9.68 Å olarak belirlenmiştir. Alüminyum oksit ise Rhombo. H.axes, a= 4.735 Å, b= 4.735 Å, c=12.901 Å kafes parametreleri ile verilmiştir. Alüminyum titanat oluşumu başarılıdır. Ticari rutil ile aynı sıcaklık değerinde üretilen alüminyum tianatın karşılaştırmalı XRD grafiği Şekil 8.24'de verilmiştir. Dönüşüm oranları birbirine çok yakındır ve her iki numunenin de pikleri net olarak tialit malzemesini açıkça doğrulamaktadır. Alüminyum titanat oluşum faz diyagramı Şekil 8.18'de verilmektedir [53].



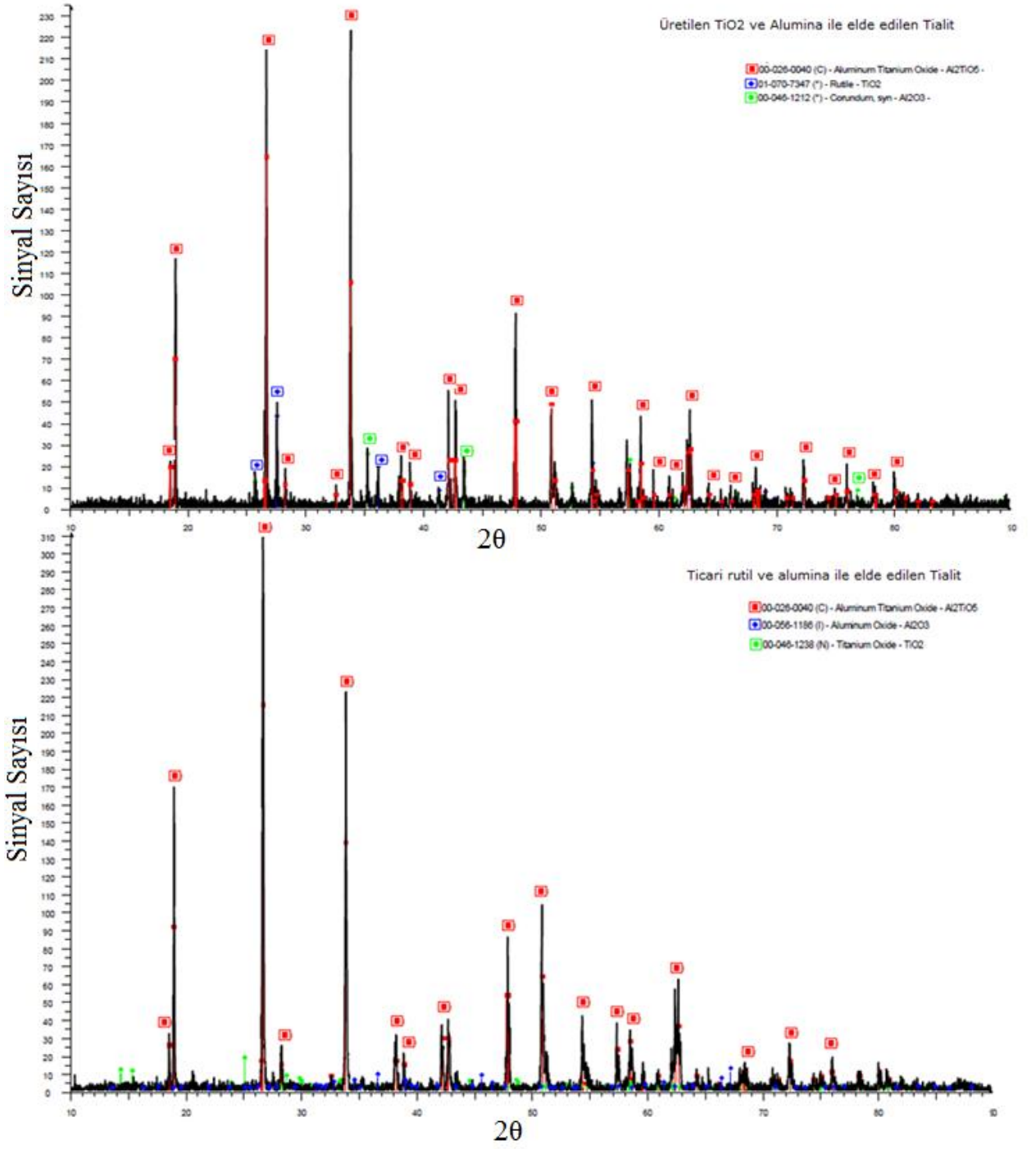
Şekil 8.18 Alüminyum titanat(Al₂TiO₅,Tialit) Faz Diyagramı [53]



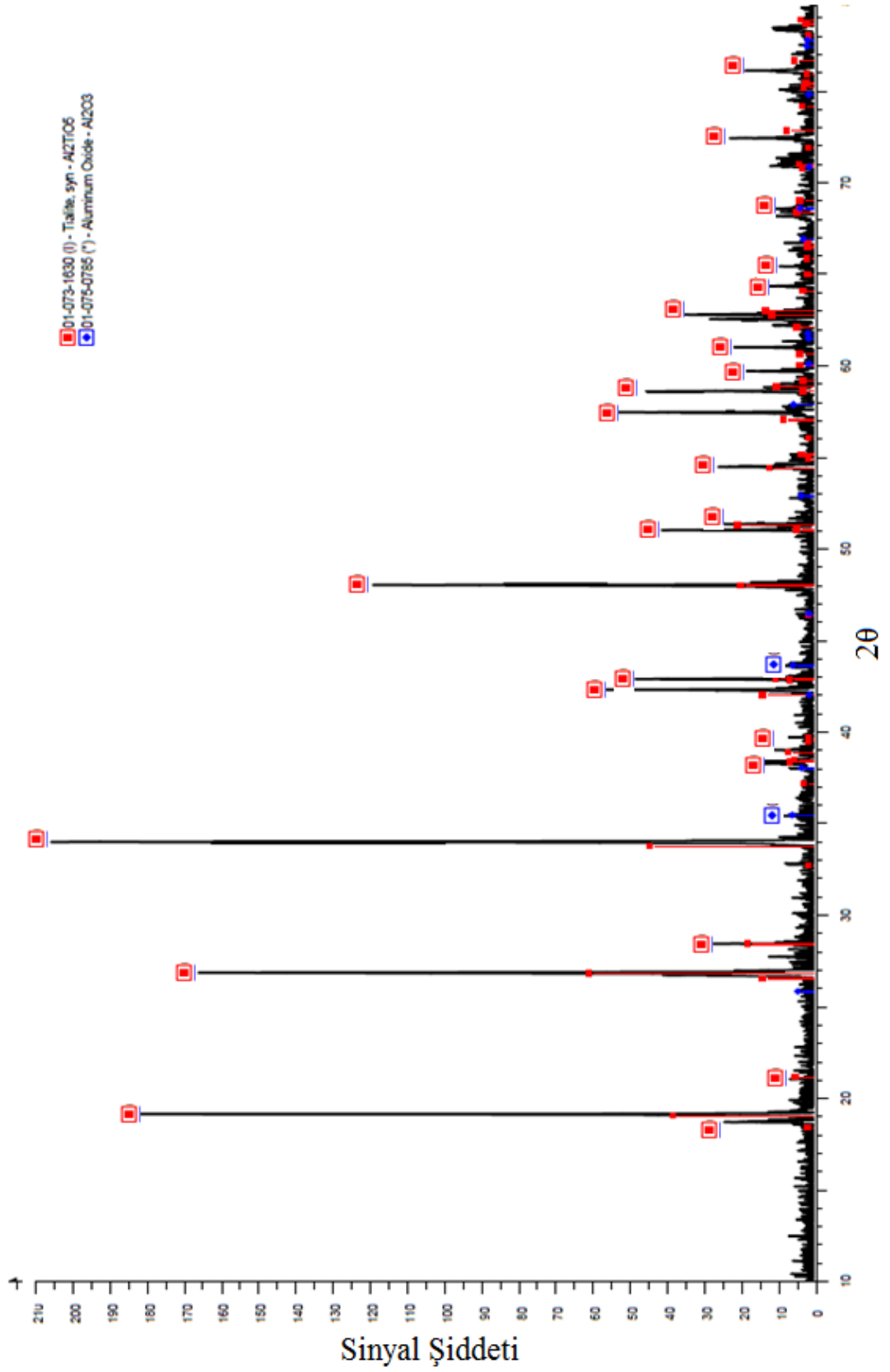


Şekil 8.20 1500 °C’da atık talaştan elde edilen TiO_2 ile üretilen Tialit (Al_2TiO_5) numunesinin XRD Paterni

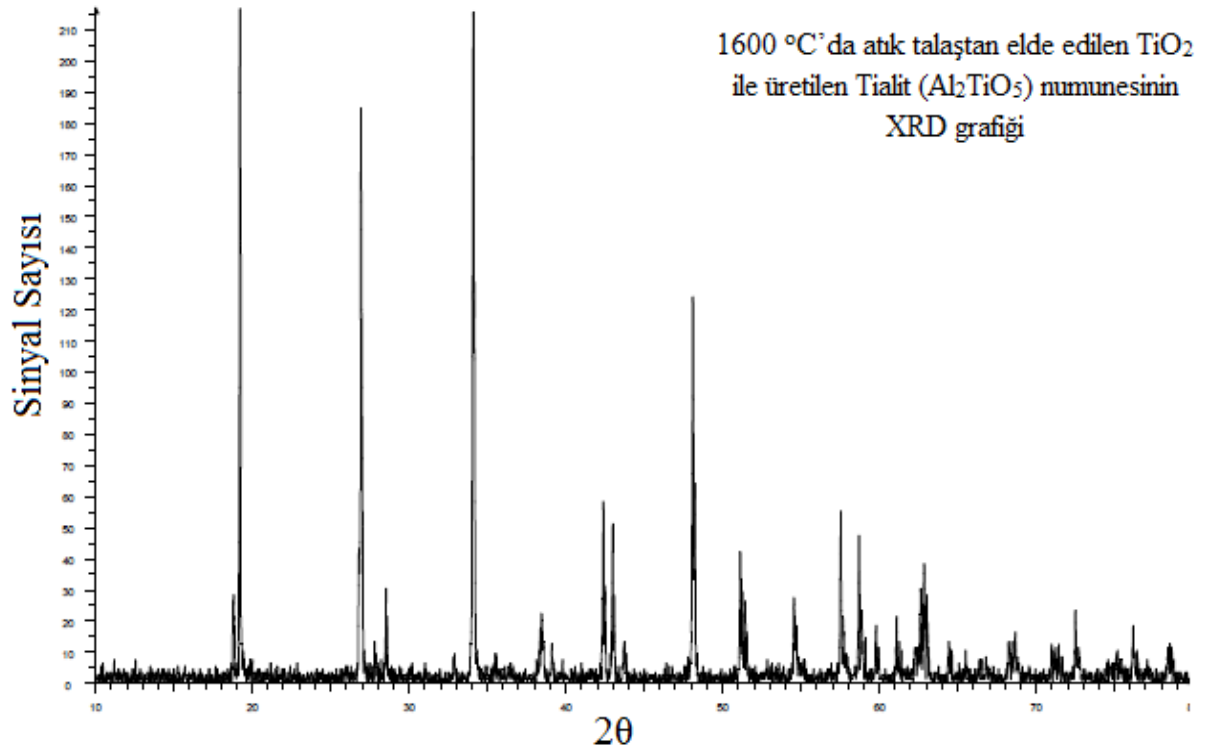
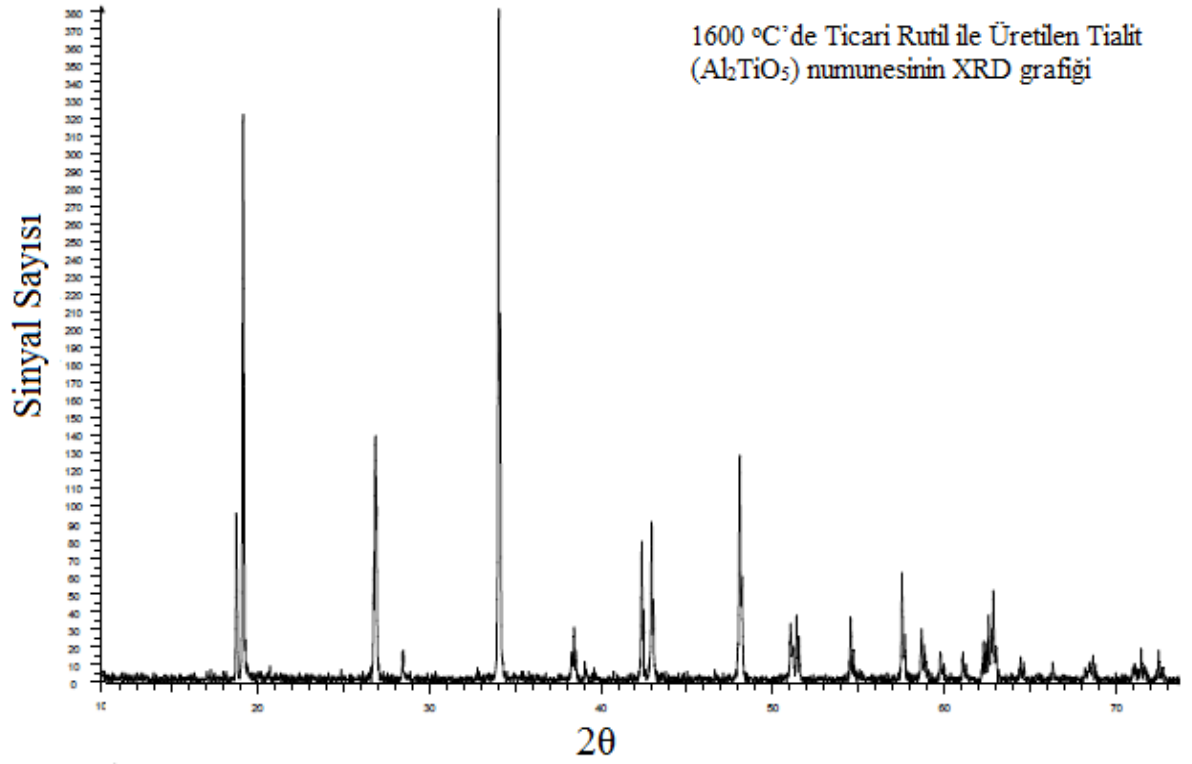




Şekil 8.22 Üretilen rutil ve ticari rutil ile 1500 °C de sinterlenerek elde edilen tialit numunelerinin karşılaştırmalı XRD paternleri



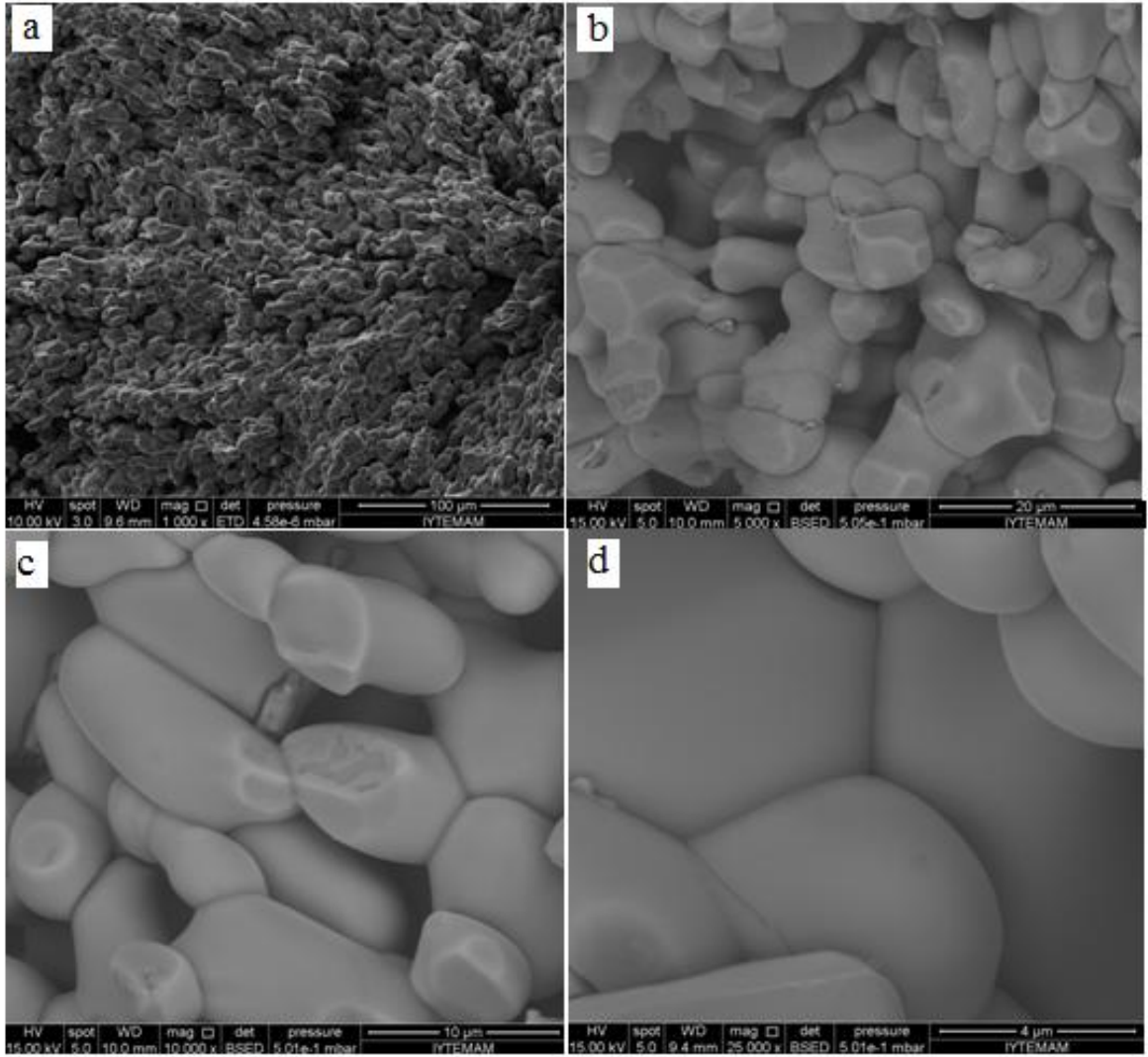
Şekil 8.23 1600 °C’da atık talaştan elde edilen TiO₂ ile üretilen Tialit (Al₂TiO₅) numunesinin XRD Paterni



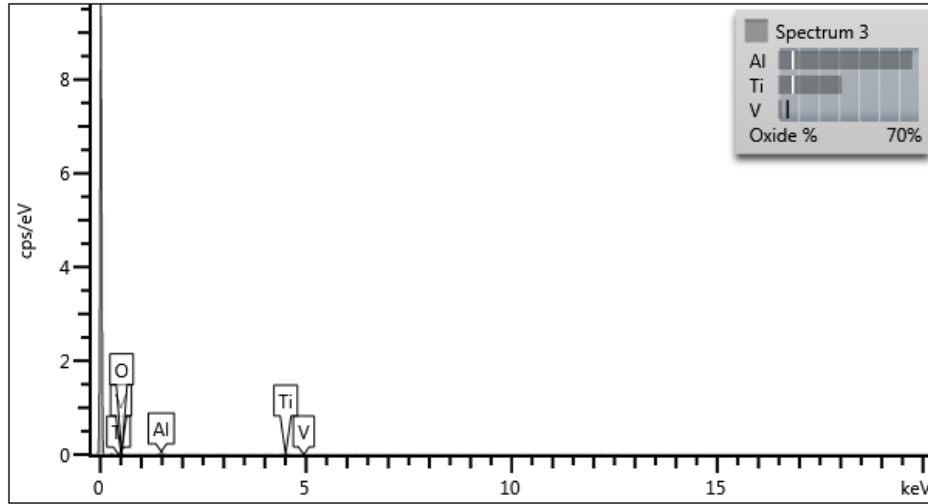
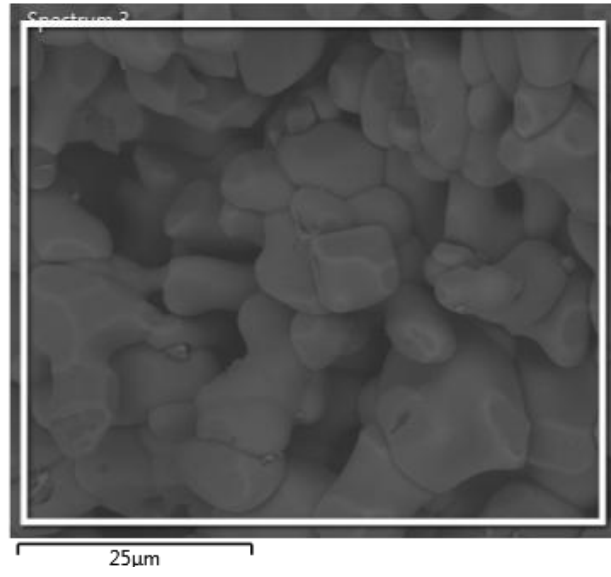
Şekil 8.24 Üretilen Rutil ve Ticari Rutil ile 1600 °C de Sinterlenerek Elde Edilen Tialit Numunelerinin Karşılaştırmalı XRD Paternleri

8.3.1.2 SEM Analizleri

1600°C de sinterleme işlemine tabi tutularak elde edilen tilait numunesinin SEM-EDS analizleri yapılmıştır (Şekil 8.25). EDS analizleri Şekil 8.26’ de verilmiştir. Çalışmaya paralel olarak ticari rutil örneği ile de üretilen tilait numunesinin SEM analizleri yapılmış ve Şekil 8.27 ‘de verilmiştir.

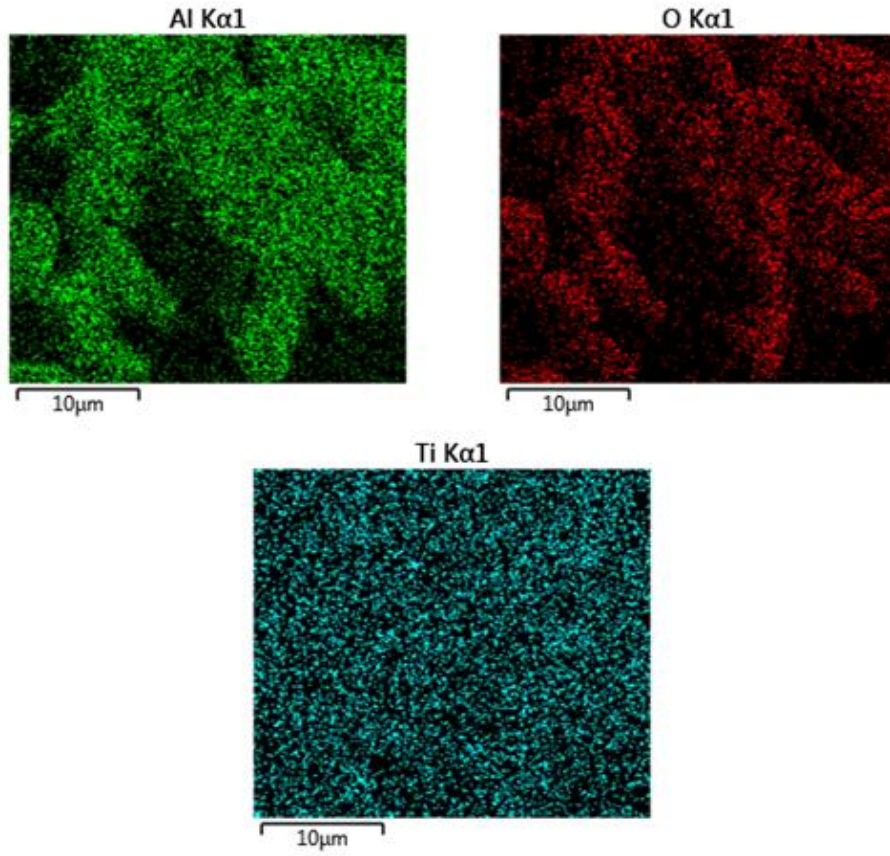
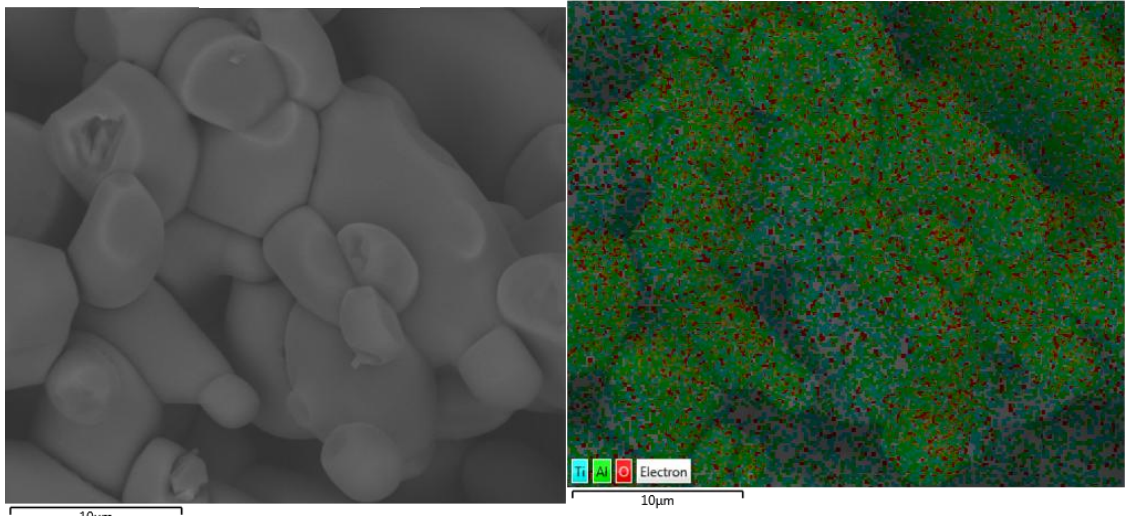


Şekil 8.25 Medikal atık talaştan elde edilen Rutil ile üretilmiş Tialit Numunesinin SEM görüntüleri a)1000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü b)5000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü c)10000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü d)25000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü

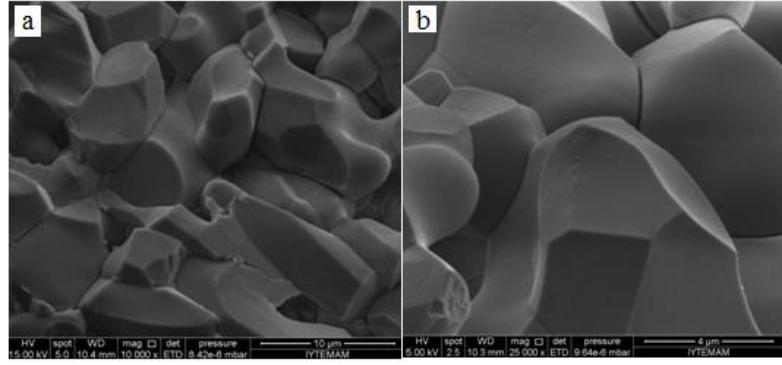


Element	% Ağırlık	% Atom	Oksit	% Oksit
O	44.80	61.91		
Al	35.30	28.93	Al_2O_3	66.90
Ti	18.96	8.75	TiO_2	31.92
V	0.94	0.41	V_2O_5	1.08
Total:	100.00	100.00		100.00

Şekil 8.26 a) Medikal atık talaştan elde edilen Rutil ile üretilmiş Tialit Numunesinin EDS analizleri



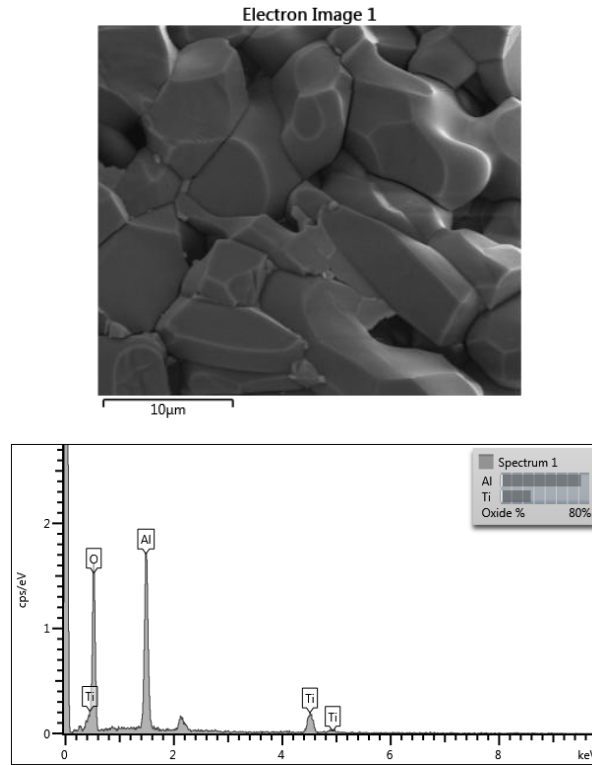
Şekil 8.26 b) Medikal atık talaştan elde edilen Rutil ile üretilmiş Tialit Numunesinin EDS Noktasal Element Analizleri: Al, O ve Ti



Şekil 8.27 Ticari rutil kullanımı ile üretilmiş tialit numunesinin SEM Görüntüleri

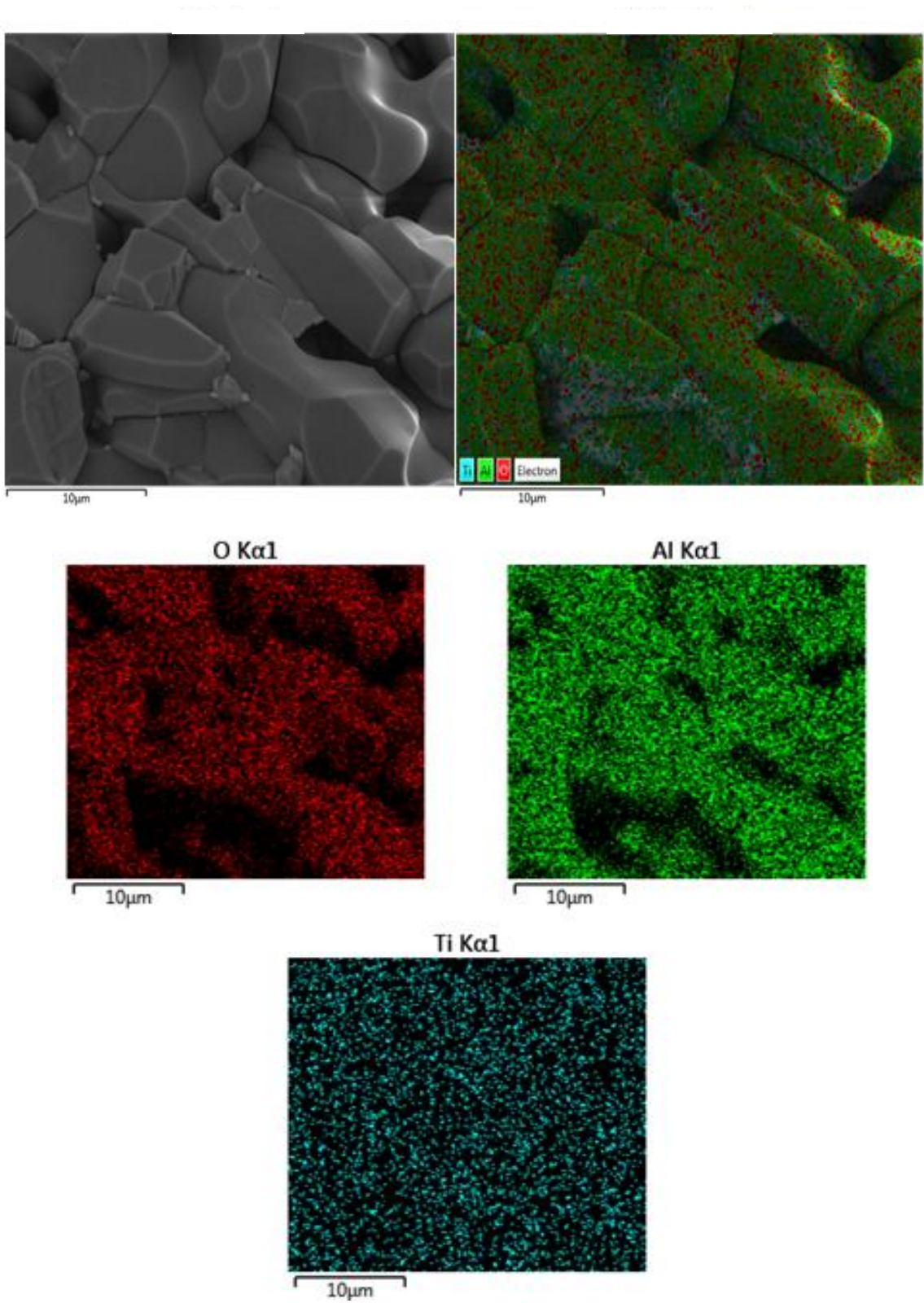
a) 10000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü b) 25000 X büyütmede çekilmiş SEM görüntüsü

Ticari rutil ve alumina ile üretilmiş alüminyum titanat (tialit) numunesinin EDS analiz sonuçları Şekil 8.28 (a) ve 8.28 (b)'de yer almaktadır. Bileşik içeriğinde beklenen elementler, Ti, O ve Al çıkmıştır. Şekil yapısı incelendiğinde alüminyum titanat şekli bozuk kare yapılar şeklinde görülmektedir [56],[57].



Element	% Ağırlık	% Atom	Oksit	% Oksit
O	45.14	61.50		
Al	38.37	31.00	Al ₂ O ₃	72.51
Ti	16.48	7.50	TiO ₂	27.49
Total:	100.00	100.00		100.00

Şekil 8.28 (a)Ticari rutil kullanımı ile üretilmiş tialit numunesinin EDS Sonucu



Şekil 8.28 (b) Ticari rutil kullanımı ile üretilmiş tialit numunesinin EDS noktasal element analizleri: O, Al ve Ti

SONUÇ VE ÖNERİLER

9.1 Sonuçlar

Bu çalışmada medikal malzeme Ti6Al4V esaslı atık talaşlarından TiO₂ üretimi hedef alınmıştır ve bu TiO₂'nin kullanım alanlarını araştırmak amacı ile Fe ile modifikasyonu sağlanmış ve BY28 boyar maddesinin fotokatalitik degradasyonu 1. Bölüm çalışmalarında incelenmiştir. 1. Bölüm çalışmaları başarısız sonuç vermiştir. Elde edilen TiO₂'nin rutil fazında olması sebebi ile 2. Bölüm çalışmaları olarak seramik malzemesinde kullanımı incelenmiş ve başarılı sonuçlar göstermiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Yüksek enerjili bilyalı değirmen kullanarak atık Ti6Al4V talaşları öğütülmüş, XRD, XRF, DTA-TG analizleri ile öğütme sonrası durumları incelenmiştir. Farklı tavlama sıcaklıkları ve farklı sürelerin öğütülmüş atık tozları üzerindeki etkileri incelenmiştir. XRD, XRF, SEM, partikül boyutu dağılımı analizleri ile numuneler tanımlanmış ve malzemenin büyük ölçüde TiO₂ rutil fazından oluştuğu gözlemlenmiştir.
- Literatür incelemeleri sonucu elde edilen rutil fazında TiO₂'nin geçiş metalleri ile dop edildiğinde fotokatalitik degradasyonda etkili olduğu görülmüş ve bu amaçla geçiş metali olarak en çok kullanılan Fe ve Cu metalleri seçilerek üretilen TiO₂ dop edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Fe ile dop etmede malzeme fotolüminetan ölçümlerinde olumlu sonuç vermesine karşın BY28 degradasyonunda kullanılamamıştır.

- Üretilen TiO_2 farklı kullanım alanı belirlemek üzere 2. Bölüm çalışmalarında Al_2TiO_5 seramiği üretiminde kullanılmıştır.
- Al_2TiO_5 üretimi hedef alınmıştır ve eşit molar oranda TiO_2 ve Al_2O_3 bilyalı değirmende öğütülmüş ve ardından sırası ile 1400, 1500 ve 1600 °C’lerde tavlansmıştır. Sonuçlara göre 1400 °C’de Al_2TiO_5 oluşumu gözlenmemiştir. 1500 °C’de kısmi Al_2TiO_5 oluşumu gözlemlenmiş ve malzemede serbest TiO_2 ile Al_2O_3 görülmüştür. 1600 °C’de tavlama sonucu malzemede yüksek oranda Al_2TiO_5 bulunduğu sadece çok az miktarda TiO_2 kaldığı görülmüştür. 1600 °C sıcaklık, XRD sonuçlarına göre Al_2TiO_5 üretimi için uygun seçilmiştir.
- 1600 °C’de Al_2TiO_5 üretimi, atık talaşlardan elde edilen TiO_2 (rutil) ile yapılmış, XRD ve SEM analizleri ile yapının Al_2TiO_5 olduğu desteklenmiştir.

9.2 Öneriler

- TiO_2 üretiminde öğütücü tipi ve bilya tipi değiştirilerek çalışmalar karşılaştırmalı yapılabilir. TiO_2 fazının değişiklik gösterip göstermeyeceği incelenebilir.
- TiO_2 üretiminde, farklı atmosferlerde üretim yapılabilir ve oksidasyonu incelenebilir.
- Üretilen TiO_2 ’nin safsızlaştırma çalışmaları için çeşitli yöntemler denenip en uygunu seçilebilir.
- Tavlama işlemlerinde şartlı çalışılabilir. Programlama ile farklı ısıtma ve soğutma hızlarında malzemenin olumlu yönde gelişme gösterip göstermeyeceği incelenebilir.
- Partikül boyutunun nanometre (nm) düzeyinde olması için öğütmede yapışmayı önleyecek ve aglamerasyonu azaltacak kimyasallar denenebilir.
- 1. Bölüm kullanım alanı için Fe ve Cu dop edilmiş TiO_2 kullanımı yerine farklı geçiş metalleri de denenebilir ve öğütme parametreleri değiştirilerek çalışmalar karşılaştırmalı yürütülebilir.
- Al_2TiO_5 seramiği üretiminde farklı sıcaklıklar denenebilir ve SEM analizinde mikro çatlak olup olmadığı araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Baykan, A., (2004). “T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Çed ve Planlama Genel Müdürlüğü Çevre Envanteri Dairesi Başkanlığı”, 2004, Ankara
- [2] TOBB, Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği, Çevre Kurulu Raporu, www2.cedgm.gov.tr/dosya/cevreatlasi/sanayivecevre.pdf, 11.07.2010
- [3] Kesen, N. Solak, Z., Dünyada ve Avrupada Tıbbi Malzeme Sektörü, İzmir Tic. O. <http://www.izto.org.tr/NR/rdonlyres/271E2928-83D949BDAB014D1CF9767A75/6574>, 20.12.2011
- [4] Güven, Ş. Y., Delikanlı ve K, Metalik “Biyomalzemelerde Son Gelişmeler”, İmalat Analiz Kongresi 26-28 Nisan 2006, Balıkesir
- [5] Gür, A., Taşkın, M., Orhan, A., Çalığülü, U. ve Dikbaş, H., (2009). “Ti6Al4V Alaşım Çiftinin PTA Yöntemiyle Kaynak Edilebilirliği” 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (İATS’09), 13-15 Mayıs 2009, 789-793, Karabük/Türkiye
- [6] Pasinli, A., “Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler”, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 2004 (4) 25-34, İzmir
- [7] Chen, F., You, X. Ve Zhang J., (2005). “Effects of Calsination on the Physical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Powders Prepared by Sol-Gel Template Method”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 34:181-187.
- [8] Cassaignon, S., Koelsch, M. ve Jolivet, J.P., (2007). “Selective Synthesis of Brookite, Anatase and Rutile Nanoparticles: Thermolysis of TiCl₄ in Aqueous Nitric Acid”, Journal of Mater Science, 42/16:6689-6695
- [9] Şahin, F., (2009). Nano TiO₂ sentezi ve uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] Sayılkan, F., (2007). Nano-TiO₂ Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya
- [11] Augustynski, J., (1993). “The Role Of The Surface Intermediates İn The Photoelectrochemical Behaviour Of Anatase and Rutile TiO₂”, Electrochimica Acta, 38:43
- [12] Rao, M. V., Rajeshwar, K., Verneker ve V. R. P. (1980). “Photosynthetic Production of H₂ and H₂O₂ on Semiconducting Oxide Grains in Aqueous Solutions” Journal of Physical Chemistry, 84 :1987-1991

- [13] Diebold, U.,(2003). “The Surface Science Of Titanium Dioxide, Surface Science Reports”, 48:53-229.
- [14] Diker, H., (2011). Azot Doplanmış TiO₂ Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bornova, İzmir
- [15] Carp, O., Huisman ve C.L. Reveller, (2004). “Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide”, Progress in Solid State Chemistry, 32:33-177.
- [16] Lewis, N. S. ve Rosenbluth, M. L., (1989). “Photocatalysis-Fundamentals and Applications.” Wiley Interscience, 1989, 20-110.
- [17] Chen, F., You, X. ve Zhang J., (2005), “Effects of Calsination on the Physical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Powders Prepared by Sol-Gel Template Method”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 34:181-187.
- [18] Park, S. D., Cho, Y. H., Kim, W. W., ve Kim, S., (1999). “Understanding of Homogeneous Spontaneous Precipitation for Monodispersed TiO₂ Ultrafine Powders with Rutile Phase around Room Temperature”, Journal of Solid State Chemistry 146:230-238.
- [19] Kim, S. J., Park S. ve Jeong Y. H.,(1999). “ Homogeneous Precipitation of TiO₂ Ultrafine Powders from Aqueous TiOCl₂ Solution”, Journal of the American Ceramic Society Volume 82/ 4:927–932.
- [20] Li, G. L., ve Wang, G. H.,(1999). “Synthesis of Nanometer-Sized TiO₂ Particles by Amicroemulsion Method”, NanoStructured Materials, 11/5:663-668.
- [21] Ruslimie, C. A., Razali, H. ve Khairul, W. M., (2011). “Catalytic Study on TiO₂ Photocatalyst Synthesised Via Microemulsion Method on Atrazine”, Sains Malaysiana 40/8: 897–902
- [22] Gün, Ö., (2006). Hydrothermal Synthesis and Characterication of Ethylenediamidecontaining Molybdenum Oxides, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- [23] Sayılkan, F., Asıltürk, M., Şener, Ş., Erdemoğlu, S., Erdemoğlu, M., Sayılkan, H., (2007). “Hydrothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanosized TiO₂ Based Catalysts for Rhodamine B Degradation”, Turk J Chem, 31:211-221.
- [24] Bian, Z., Zhu, J., Cao, F., Yunfeng, L. Ve Li, H. (2009). “In situ encapsulation of Aunanoparticles in mesoporous core–shell TiO₂ microspheres with enhanced activity and durability. “Chemical Communication, 25: 3789-3791
- [25] Swihart, M.,(2003). “Vapor-phase synthesis of nanoparticles”, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 8:127–133
- [26] Glaspell, G., Abdelsayed, V., Saoud K. M., ve El-Shall, M. S.,(2006). “Vapor-Phase Synthesis of Metallic And Intermetallic Nanoparticles And Nanowires:Magnetic And Catalytic Properties.” Pure Apply Chem., 78/9:1667–1689
- [27] Terwilliger, C. D. ve Chiang, Y. M., (1993). “Characterization of Chemically and Physically Derived Nanophase Titanium Dioxide.” Department of Materials Science and Engineering Massachusetts Institute of Technology Cambridge, 10.1016:965-973

- [28] Gürmen, S. Ebin, B., Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
<http://www.akademi.itu.edu.tr/ebinb/Yayinlar/Makale>, 17.04.2011
- [29] Hosokawa, M., (2007), Nanoparticle Technology Handbook, Elsevier, Netherlands.
- [30] Mert, H., (2006). TiO₂ nin Fotokatalitik Aktivitesinin Arttırılması, Askorbik Asit İle Modifiye Edilen TiO₂ nin Karakterizasyonu ve Hidrokinonun Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonunun Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31] Loganathan, K., Bommusamy, P., Muthaiahpillai, P. ve Velayutham, M.,(2011). “The Syntheses, Characterizations, and Photocatalytic Activities of Silver, Platinum, and Gold Doped TiO₂ Nanoparticles” Environ. Eng. Res.,16(2) : 81-90.
- [32] Rehman, S., Ullah, R., Butt, A.M. ve Gohar, N.D.,(2009). “Strategies of Making TiO₂ and ZnO Visible Light Active”, Journal of Hazardous Materials, 170:560–569.
- [33] Choi, J., Park, H. ve Hoffmann, M.R. (2009). “Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photo-reactivity of TiO₂”Journal of Physical Chemistry, 114/2:783-792
- [34] Jho, J. H., Kim D. H., Kim, S. J. ve Lee, K. S., (2008). “Synthesis And Photocatalytic Property of a Mixture Of Anatase And Rutile TiO₂ Doped With Fe By Mechanical Alloying Process,” Journal of Alloys and Compounds, 459:386-389
- [35] Çiftçi, İ., (2003). Alüminyum Esaslı Kompozitlerde Takviye Oranı Ve Boyutunun Mekanik Özellikler Ve İşlenebilirlik Üzerine Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [36] Kaya, H., (2009). “Spex™ Tipi Mekanik Alaşımlama Cihazının Tasarımı, İmalatı, ve Öğütme Kabiliyetinin İncelenmesi”, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, 13-15 Mayıs, Karabük, Türkiye.
- [37] Söyler, A. U., (2008). Mekanik Alaşımlama Yöntemleri ile Üretilmiş Al-Fe Tabanlı SiC ve Y₂O₃ Pekiştiricili Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] Keçeli, Z., (2007). Characterization Investigations Of Powder And Sintered Al-SiC And Al-B4C Composites Developed Via Mechanical Alloying, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [39] Kaya, H., (2009). “Spex™ Tipi Mekanik Alaşımlama Cihazının Tasarımı, İmalatı, ve Öğütme Kabiliyetinin İncelenmesi”, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, 13-15 Mayıs, Karabük, Türkiye.
- [40] Kima, D. H., Honga, H. S., Kimb, S. J., Songc, J. S. ve Lee, K. S., (2004). “Photocatalytic Behaviors And Structural Characterization Of Nanocrystalline Fe-Doped TiO₂ Synthesized By Mechanical Alloying”, Journal Of Alloys And Compounds 375:259–264.
- [41] Fujishima, A., Hashimoto, K. ve Watanabe, T., (1999). “TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals And Applications, 14.International Congress, 5-8 October, New York.
- [42] Fujishima, A., Zhang, X. ve Tryk, D.A., (2008). “TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena”, Surface Science Reports, 63:515-582.

- [43] Akpan, U.G. ve Hameed B.H., (2009). “Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review”, Journal of Hazardous Materials, 170:520-529.
- [44] Liu, Y., Chen, X., Li, J. ve Burda C., (2005). “Photocatalytic Degradation of Azo Dyes by Nitrogen-Doped TiO₂ Nanocatalysts, Chemosphere, 61:11-18.
- [45] James L. Gole, Sharka M. Prokes, ve Orest J. Glembocki (2008). “Efficient Room-Temperature Conversion of Anatase to Rutile TiO₂ Induced by High-Spin Ion Doping”, Journal of Physical Chemistry, 112:1782–1788.
- [46] Yazıcı, Ö., (2006). Aromatik Kirleticilerin Fotokatalitik Degradasyon Reaksiyonlarının Hızlandırılması Katekolün Fe³⁺ İyonları ile Katkılandırılmış TiO₂ Beraberindeki Fotokatalitik Degradasyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [47] Pamukkale Üniversitesi Malzeme Uygulama ve Araştırma Merkezi, X-ışınları Floresans (XRF) spektroskopisi, http://maluyam.pau.edu.tr/?sayfa_no=65, 17.05.2012
- [48] Park HS, Kim DH (2006). “The Photocatalytic Activity Of 2.5 Wt% Cu-Doped TiO₂ Nano Powders Synthesized By Mechanical Alloying”, Journal Of Alloys And Compounds, 415/1–2:51–55
- [49] Mahboubi Soufiani, A., Enayati, M. H. ve Karınzadeh, F., (2010). “Mechanical Alloying Behavior Of Ti6Al4V Residual Scraps With Addition Of Al₂O₃ To Produce Nanostructured Powder”, Materials & Design, 31/8:3954-3959.
- [50] Winkler, J., (2003). Titanium Dioxide, European Coating Tech Files, Vincentz Network GmbH & Co KG, Germany
- [51] Qiang S. ve Mingzhong L., (2010). “Fabrication and Thermal Properties of Al₂TiO₅/Al₂O₃ Composites” Materials Science - Poland, Vol. 28: 3
- [52] Barrios de Arenas, I., “Reactive Sintering of Aluminum Titanate” Instituto Universitario de Tecnología, Venezuela
- [53] Ik Jin Kim, (2012). “Thermal Stability Of Al₂TiO₅ Ceramics For New Diesel Particulate Filter Applications A Literature Review”, Journal Of Ceramic Processing Research, 11/4:411-418
- [54] Srivatsa K.M.K., Bera ve A. Basu, (2008). “Preparation Of Large Surface Area Rutile Titania Crystals At Room Temperature By PECVD With Applied D.C. Bias.”, Materials Letters, 62:3527–3529
- [55] Teruhisa O., Koji S. ve Michio M., (2002). “Crystal Faces Of Rutile And Anatase TiO₂ Particles And Their Roles İn Photocatalytic Reactions” New J. Chem., 26:1167–1170
- [56] Skala R.D., Li D. ve Low I.M., (2009). “Diffraction, Structure And Phase Stability Studies On Aluminium Titanate”, Journal Of The European Ceramic Society, 29:67–75
- [57] Uribe R., Baudin C., Mazerolles L. ve Michel D., (2001). “Sub-Micron Sized Al₂TiO₅ Powders Prepared By High Energy Ball Milling” Journal Of Materials Science 36:5105 – 5113
- [58] Gökçe, H., Boyraz, T., Öveçoğlu, L.ve Keçeli, Z., “Alüminyum Titanat/Kordiyerit Seramiklerin Mekanik Özelliklerinin Karakterizasyonu” 14. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, 16-18 Ekim 2008, İstanbul, Türkiye.

- [59] Ilgar, F., (2008). TiO_2 Katkısının Alüminanın Sinterlenme Davranışına Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya
- [60] Jiang, L. ve Chen, X., (2011). “Effect Of Additives On Properties Of Aluminium Titanate Ceramics” Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 21:1574-1579
- [61] Naghizadeh R. ve Rezaie H.R.,(2009). “The Influence Of Composition, Cooling Rate And Atmosphere On The Synthesis And Thermal Stability Of Aluminum Titanate”, Materials Science and Engineering B, 157:20–25
- [62] Park, S.Y. ve Jung, S.W., (2003). “The Effect Of Starting Powder On The Microstructure Development Of Alumina–Aluminum Titanate Composites, Ceramics International, 29:707–712
- [63] Skala, R.D., Low ve D. Li, I.M.(2009). “Diffraction, Structure And Phase Stability Studies On Aluminium Titanate”, Journal of the European Ceramic Society, 29:67–75
- [64] Naghizadeh R. ve Rezaie H.R, (2009). “The Effect Of Fe_2O_3 Addition On Tialite Formation”, Ceramics International 35:679–684
- [65] Ceron-Rivera M. ve Davila-Jimenez M.M. (2004). “Degradation Of The Textile Dyes Basic Yellow 28 And Reactive Black 5 Using Diamond And Metal Alloys Electrodes, Chemosphere 55:1–10
- [66] Çiğdem Şafak Sağlam (2008). Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtımında Farklı Fotokatalitik Oksidasyon Parametrelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze
- [67] Sutassana Na Phattalung (2006). Defects In Titanium Dioxide: Theory And Computations, Degree of Master of Science in Physics, Suranaree University of Technology, Tayland
- [68] Yaman, M., Enstrümental Analiz Ders Notları, Fırat Üniversitesi http://www.profdrmehmetyaman.com/ders_notlari/ens.pdf, 19.10.2012
- [69] Wikipedia, The Free Encyclopedia, Scanning Electron Microscope, http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope, 19.10.2012
- [70] Active Implantable Medical Devices, <http://ec.europa.eu/enterprise/policies/european-standards/harmonised-standards/implantable-medical-devices/>, 19.10.2012
- [71] TBMM Kararı, Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı (2007-2013), 1 Temmuz 2006 Cumartesi - Mükerrer Resmî Gazete Sayı: 26215, <http://ekutup.dpt.gov.tr/plan/plan9.pdf>, 19.10.2012
- [72] Malinov S., Guo Z., Sha W. ve Wilson A. (2000). “Differential Scanning Calorimetry Study and Computer Modeling of $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ Phase Transformation in Ti-6Al-4V Alloy”, Metallurgical And Materials Transactions A, 32 A, April 2001—879

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Jale ACER
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.09.1985 / Fatih İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : jaleacer@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	
Lisans	Kimya Mühendsiliği	Selçuk Üniversitesi	2008
Lise	Fen Bilimleri	Edirne Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Yünsa Yünlü San. Tic. A.Ş	Ar-Ge Mühendisi
2009	HSBC A.Ş	Yabancı Müşteri Temsilcisi