İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO TOZUNUN YÜKSEK ENERJİLİ ÖĞÜTME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE BU TOZLARDAN HAREKETLE ZnO KATKILI POLİMER KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sezen Seda YAKAR

Anabilim Dalı : Met. ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Malzeme Mühendisliği

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZnO TOZUNUN YÜKSEK ENERJİLİ ÖĞÜTME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE BU TOZLARDAN HAREKETLE ZnO KATKILI POLİMER KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sezen Seda YAKAR
(506071416)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Haziran 2010

Tez Danışmanı : Yard. Doç. Dr. Burak ÖZKAL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU (İTÜ)
Yard. Doç. Dr. Selim YILDIRIM (İÜ)

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen ve beni en iyi şekilde yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a;

Laboratuvarda çalışma imkanı sağlayarak bize yol gösteren sayın hocam Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na;

107M505 numaralı TÜBİTAK projesi kapsamında burs sağlayan TÜBİTAK'a,

Deneysel çalışmalarda tecrübelerinden yararlandığım ve cihaz kullanımında bana destek olan Araş. Gör. Hasan GÖKÇE'ye ve Araş. Gör. Ahmet Umut SÖYLER'e;

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

Çalışmalarım esnasında beni yalnız bırakmayan ve hep destek olan sevgili arkadaşlarım H. Kübra YUMAKGİL, Toygan SÖNMEZ, Alper EVİRGEN, Şeyma DUMAN, Nida YILDIZ USLU, Aziz GENÇ, M. İkbal IŞIK, M. Cem ELBİZİM, Deniz YILMAZ, Utku DEMİRKAN'a ve yardımlarını eksik etmeyen Araş. Gör. Demet TATAR, Araş. Gör. Hülya KAFDELEN ve Işık YAVUZ'a;

Yanımda olduklarını her zaman bildiğim ve hissettiğim dostlarım Oya ACAR EZER, Meral Filiz SOMUNYUDAN'a;

Her şeyimi borçlu olduğum, her zaman sevgiyle bana destek olan özverili ve fedakar aileme, canım annem Türkan YAKAR ve canım babam Alirıza YAKAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2010

Sezen Seda YAKAR

Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ... **iii**
İÇİNDEKİLER ... **v**
KISALTMALAR ... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ... **xi**
ÖZET ... **xiii**
SUMMARY ... **xv**
1. GİRİŞ ... **1**
2. NANOMALZEMELER ... **3**
2.1 Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler ... 3
2.2 Çinko Oksit ... 4
2.2.1 Genel özellikler ... 4
2.2.2 Çinko oksit nanopartikülleri ... 6
2.2.3 Antibakteriyel davranış ... 6
2.2.4 Kullanım alanları ... 8
2.2.5 Üretim yöntemleri ... 8
3. MEKANİK ÖĞÜTME ... **11**
3.1 Öğütücü Çeşitleri ... 11
3.1.1 Gezegen tipi değirmen ... 11
3.1.2 Spex karıştırıcı/öğütücü ... 12
3.1.3 Atritör ... 13
3.2 Öğütme Mekanizması ... 14
3.3 Öğütme Parametreleri ... 15
3.4 Yüksek Enerjili Öğütme ile Çinko Oksit Nanopartikül Üretimi ... 17
4. POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİTLER ... **19**
4.1 Polipropilen (PP) Matrisli Kompozitler ... 20
4.1.1 Polipropilen (PP) ... 20
4.1.2 Kompozit üretimi ... 21
4.1.3 Enjeksiyon kalıplama ... 21
4.1.4 Farklı pekiştirici içeren PP kompozitler ... 22
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR ... **25**
5.1 Deney Cihazları ... 25
5.1.1 Mekanik öğütücüler ... 25
5.1.2 Hidrolik pres ... 25
5.1.3 Ekstrüder ... 26
5.1.4 Enjeksiyon kalıplama cihazı ... 27
5.2 Karakterizasyon Cihazları ... 27
5.2.1 Partikül boyut ölçüm cihazı ... 27
5.2.2 X ışınları difraktometresi (XRD) cihazı ... 28
5.2.3 Yoğunluk ölçüm seti ve hassas terazi ... 28
5.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ... 29
5.2.5 Yüksek çözünürlüklü geçirim elektron mikroskobu (HRTEM) ... 30

5.2.6 Yüzey alanı (BET) ölçüm cihazı 30
5.2.7 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 31
5.2.8 FT-IR spektroskopisi 31
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 33
6.1 ZnO tozunun mekanik öğütülmesi 33
6.1.1 Çalışma 1 33
6.1.1.1 Partikül boyut dağılımları 34
6.1.1.2 Görünür ve ham yoğunluklar 35
6.1.1.3 Faz analizleri 37
6.1.1.4 Mikroyapı analizleri 39
6.1.1.5 Yüzey alanı analizleri 41
6.1.1.6 Bilye ağırlık kayıpları 42
6.1.2 Çalışma 2 43
6.1.2.1 Partikül boyut dağılımları 43
6.1.2.2 Görünür yoğunluklar 45
6.1.2.3 Faz analizleri 46
6.1.2.4 Yüzey alanı analizleri 48
6.1.2.5 Bilye ağırlık kayıpları 49
6.1.3 Çalışma 3 50
6.1.3.1 Görünür yoğunluklar 50
6.1.3.2 Faz analizleri 52
6.1.3.3 Mikroyapı analizleri 53
6.1.3.4 Bilye ağırlık kayıpları 57
6.1.4 Çalışma sonuçları 57
6.1.4.1 Çalışma 1 57
6.1.4.2 Çalışma 2 58
6.1.4.3 Çalışma 3 58
6.2 ZnO-PP Kompozit Üretimi 59
6.2.1 ZnO-PP karışımının hazırlanması 59
6.2.2 ZnO-PP karışımının ekstrüzyonu 62
6.2.3 ZnO-PP besleme stoklarının enjeksiyonu 63
6.2.4 ZnO-PP kompozitlerin karakterizasyonu 64
6.2.4.1 Yoğunluk ölçümleri 64
6.2.4.2 Termal analizler 65
6.2.4.3 X-ışınları difraksiyon paternleri 67
6.2.4.4 FT-IR spektroskopisi 68
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 71
KAYNAKLAR 73

KISALTMALAR

BPR **:** Bilye/toz ağırlık oranı
DSC **:** Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EA **:** Etil Alkol
EG **:** Etilen Glikol
F **:** Fritsch™ Pulverisette 7 Gezegen değirmen
FT-IR **:** Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
G **:** Fritsch Pulverisette 5 Gezegen değirmen
MÖ **:** Mekanik Öğütme
PCA **:** Proses kontrol katışığı
PP **:** Polipropilen
PSD **:** Partikül Boyut Dağılımı
S **:** Spex™ 8000D
SA **:** Stearik Asit
SEM **:** Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA **:** Termal Gravimetrik Analiz
XRD **:** X- Işınları Difraktometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozlarının partikül boyutları. 35
Çizelge 6.2 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların kristalit boyutları..... 38
Çizelge 6.3 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozlarının yüzey alanları 41
Çizelge 6.4 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozlarının bilye ağırlık kayıpları 42
Çizelge 6.5 : Farklı bilye boyutu kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların partikül boyutları..... 44
Çizelge 6.6 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların partikül boyutları 45
Çizelge 6.7 : Farklı bilye boyutu kullanılarak 12 saat öğütülmüş Z2 tozların görünür yoğunluk değerleri..... 46
Çizelge 6.8 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak 12 saat öğütülmüş Z2 tozların görünür yoğunluk değerleri.. 46
Çizelge 6.9 : Farklı bilye boyutu kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların kristalit boyutları..... 47
Çizelge 6.10 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların kristalit boyutları. 48
Çizelge 6.11: Farklı bilye boyutu kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların yüzey alanları 48
Çizelge 6.12 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların yüzey alanları 49
Çizelge 6.13 : Farklı bilye boyutu kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların bilye ağırlık kayıpları..... 49
Çizelge 6.14 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların bilye ağırlık kayıpları 49
Çizelge 6.15 : SA ve EA ile öğütülmüş Z3 tozların görünür yoğunlukları 51
Çizelge 6.16 : SA ile EA ile öğütülmüş Z3 tozların kristalit boyutları 53
Çizelge 6.17: PP ile kaplanan ZnO toz miktarı ve kaplanma yüzdeleri 62
Çizelge 6.18 : Numunelerin teorik ve deneysel yoğunluklarının (g/cm^3) kıyaslanması 64
Çizelge 6.19 : Kompozitlerin DSC analizi ile elde edilen erime sıcaklıkları, erime entalpileri, % kristalite ve degredasyon sıcaklık değerleri..... 66
Çizelge 6.20 : Saf PP'nin karakteristik pikleri 68

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : ZnO'nun vurtzit kristal yapısı 5
Şekil 3.1 : Gezegen tipi değirmenin şematik gösterimi 12
Şekil 3.2 : Fritsch Pulverisette 7 ve Fritsch Pulverisette 5 gezegen değirmenleri 12
Şekil 3.3 : Karıştırıcı/öğütücü kabı ve hareket yönü. 12
Şekil 3.4 : SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ile tungsten karbür kap ve bilyeler. 13
Şekil 3.5 : (a) Atritör, (b) Atritör şematik gösterimi 14
Şekil 3.6 : Kaynaşma ve kırılma arasındaki denge 14
Şekil 3.7 : Öğütme süresiyle birlikte partikül boyutun azalması 16
Şekil 5.1 : (a) SPEX™ yüksek enerjili bilyeli öğütücü, (b) Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü. 25
Şekil 5.2 : Tek eksenli hidrolik pres 26
Şekil 5.3 : (a) Laboratuvar Tipi Ekstrüder Dynisco LME 230, (b) Granülatör Dynisco LEC 230 Model. 26
Şekil 5.4 : Arburg enjeksiyon kalıplama cihazı 27
Şekil 5.5 : Malvern Instruments™ Lazer partikül boyut ölçüm cihazı 28
Şekil 5.6 : Bruker™ X-ışınları difraktometresi 28
Şekil 5.7 : Dökme yoğunluk ölçüm seti 29
Şekil 5.8 : Precisa™ XB220A terazi 29
Şekil 5.9 : Jeol™-JSMT330 taramalı elektron mikroskobu 30
Şekil 5.10 : Quantachrome Autosorb-1 marka BET cihazı. 30
Şekil 6.1 : Çalışma 1'in şematik gösterimi 33
Şekil 6.2 : F tipi öğütücüde farklı sürelerde öğütülen Z2 tozunun partikül boyut dağılımı 34
Şekil 6.3 : S tipi öğütücüde farklı sürelerde öğütülen Z2 tozunun partikül boyut dağılımı 35
Şekil 6.4 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların görünür yoğunluk değerleri 36
Şekil 6.5: F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların ham yoğunluk değerleri 36
Şekil 6.6 : (a) F tipi öğütücüde SA, (b) S tipi öğütücüde SA, (c) S tipi öğütücüde EG ile farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların XRD paternleri 38
Şekil 6.7: F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların kristalit boyut-öğütme süresi ilişkisi 39
Şekil 6.8 : Başlangıç Z2 tozunun SEM görüntüsü. 39
Şekil 6.9 : (a) F tipi öğütücüde 1 saat SA, (b) S tipi öğütücüde 1 saat SA , (c) S tipi öğütücüde 1 saat EG, (d) F tipi öğütücüde 3 saat SA, (e) S tipi öğütücüde 3 saat SA, (f) S tipi öğütücüde 3 saat EG, (g) F tipi öğütücüde 6 saat SA, (h) S tipi öğütücüde 6 saat SA, (i) S tipi öğütücüde 6 saat EG, (j) F tipi öğütücüde 12 saat SA, (k) S tipi öğütücüde 12 saat SA, (l) S tipi öğütücüde 12 saat EG ile öğütülmüş Z2 tozların SEM görüntüleri 40

Şekil 6.10 : (a), (b) F tipi öğütücüde 12 saat öğütülmüş Z2 tozu TEM görüntüleri 41
Şekil 6.11 : Çalışma 2'nin şematik gösterimi 43
Şekil 6.12 : Farklı bilye boyutu kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların partikül boyut dağılımları 44
Şekil 6.13 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların partikül boyut dağılımları 45
Şekil 6.14 : Farklı bilye boyutları kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların XRD paternleri 47
Şekil 6.15 : Farklı bilye/ toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların XRD paternleri 48
Şekil 6.16 : Çalışma 3'ün şematik gösterimi 50
Şekil 6.17 : Gezegen değirmende SA ve EA ile öğütülmüş Z3 tozların görünür yoğunluk-zaman grafiği 51
Şekil 6.18 : Farklı sürelerde SA ile öğütülmüş Z3 tozunun XRD paternleri 52
Şekil 6.19 : Farklı sürelerde EA ile öğütülmüş Z3 tozunun XRD paternleri 52
Şekil 6.20 : Başlangıç ZnO (Z3) tozunun SEM görüntüsü 53
Şekil 6.21 : (a,b) EA ile 1 sa öğütülmüş Z3, (c,d) EA ile 3sa öğütülmüş, (e,f) EA ile 6 sa öğütülmüş, (g,h) EA ile 12 sa öğütülmüş, (i,j) EA ile 36sa öğütülmüş Z3 tozunun SEM görüntüleri. 54
Şekil 6.22 : (a,b) SA ile 1 sa öğütülmüş Z3, (c,d) SA ile 3sa öğütülmüş, (e,f) SA ile 6 sa öğütülmüş, (g,h) SA ile 12 sa öğütülmüş, (i,j) SA ile 36sa öğütülmüş Z3 tozunun SEM görüntüleri. 55
Şekil 6.23 : ZnO-PP kompozit üretim akış şeması 59
Şekil 6.24 : (a) Öğütme kabı, (b) Öğütücü bilyeler (10mm), (c) Polipropilen (PP) 60
Şekil 6.25 : 30 dakika karıştırma sonucu elde edilen %1 Z2 içeren PP granülleri 60
Şekil 6.26 : %1 Z2 içeren PP granüllerin 1 saat karıştırma sonunda (a),(b) dış yüzeyleri ve (c) ara yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri. 61
Şekil 6.27 : (a) % 1, (b) % 5 oranında Z2 içeren PP numuneler. 62
Şekil 6.28 : Ekstrüderden çekilen numuneler, (a) % 10 Z2, (b) % 1 Z2 63
Şekil 6.29 : Ekstrüderden çekilen numuneler, soldan itibaren % 10 Z2, % 5 Z2, % 1 Z2. 63
Şekil 6.30 : Enjeksiyon eldesi numune 64
Şekil 6.31 : Saf PP'nin DSC-TGA grafiği 65
Şekil 6.32 : Saf PP ve farklı oranlarda Z2 tozu içeren PP kompozitlerin DSC eğrileri 66
Şekil 6.33 : Saf PP'nin XRD paterni 67
Şekil 6.34 : Farklı oranlarda Z2 tozu içeren PP kompozitlerin XRD paternleri 68
Şekil 6.35 : Saf PP ve farklı oranlarda Z2 tozu içeren PP kompozitlerin FT-IR spektrumlarının kıyaslanması 69

ZnO TOZUNUN YÜKSEK ENERJİLİ ÖĞÜTME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE BU TOZLARDAN HAREKETLE ZnO KATKILI POLİMER KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Nanoteknoloji son yıllarda dikkat çeken bir alan olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapılan çalışmalarla nano boyuta indirgenen malzemelerin elektronik, optik, termal ve manyetik özelliklerinin geliştiği kaydedilmiş, geleneksel malzemelere göre oldukça farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri olan nanomalzemeler büyük önem kazanmıştır.

ZnO geniş bant aralığına sahip yarıiletken bir malzeme olmasının yanında, piezoelektrik ve fotokatalitik özellikleri nedeniyle son yılların ilgi çeken malzemeleri arasındadır. Bunların yanında antibakteriyel davranış göstermesi medikal uygulamalar veya insanların yakın temasta olduğu malzemelerin yapımında kullanılmasına olanak sağlamıştır. ZnO partiküller nanoboyuta indikçe birçok özelliği gibi antibakteriyel davranışında da iyileşmeler görülmüş ve bu sonuç ZnO nanopartiküllerin üretimine hız verilmesini sağlamıştır.

Nanopartikül üretiminde kullanılan yöntemlerden biri olan mekanik öğütme, fazla miktarda malzeme üretimi, kolay ve ucuz ekipman nedeniyle tercih edilen bir metottur. Yüksek enerjili öğütme ile normal öğütmeye göre daha kısa sürelerde nano boyutlu partikül eldesi sağlanmakta ve ZnO nanopartiküllerin bu yöntemle üretimi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Diğer yandan, bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahip olan kompozit malzemelerin kullanımı artarken ve kompozitler antibakteriyel uygulamalarda da karşımıza çıkmaktadırlar. ZnO-polimer kompozitlerin antibakteriyel uygulamalarda kullanılması mümkün olmakta ve ZnO nanopartiküllerin farklı işlemlerle polimere katılması ile nanokompozit eldesi sağlanmaktadır. Enjeksiyon kalıplama kompozit eldesi için yaygın olarak kullanılan bir teknik olmasının yanında karmaşık parçaların üretiminde önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, mikrometre boyutundaki ZnO toz partiküllerin, yüksek enerjili öğütme işlemiyle boyutlarının nano boyuta indirgenmesi ve nanopartiküllerin PP ile karıştırılarak enjeksiyon kalıplama metodu ile polimer kompozit haline getirilmesi amaçlanmıştır. Öğütme koşulları incelenen ZnO, en uygun koşul belirlendikten sonra PP ile direkt karıştırılarak besleme stoğu hazırlanmış ve enjeksiyon cihazına beslenerek kompozit üretimi sağlanmış, elde edilen polimer kompozitlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

OPTIMIZATION OF HIGH ENERGY MILLING BEHAVIOUR OF ZnO POWDERS AND DEVELOPMENT OF POLYMER-ZnO COMPOSITE STRUCTURES

SUMMARY

In recent years, nanotechnology have been studied and nano dimensions with high surface-to-volume ratio have provided benefits on the electronic, optical, thermal and magnetic applications. Hence, nanoparticles have been studied due to their different and superior physical, chemical and mechanical properties.

ZnO, which is a semiconductor material due to its wide band gap, has been attracted more attention because its piezoelectric and photocatalytic properties. In addition, ZnO has been used in many medical and antimicrobial applications thanks to its antibacterial behaviour. Many studies showed that reduction in particle size has induced improvements in antibacterial properties of ZnO. Thus, the production of ZnO nanoparticles have been a popular subject for scientists.

There are many production methods of ZnO nanoparticles. One of them is mechanical milling that has many advantageous such as the production of great amount of materials, easy production and cheap equipment. High energy milling is more effective than milling due to the achievement of nano sized particles in lesser times and ZnO nanoparticles can be produced with this method. On the other hand, composites which have superior properties than their components become widespread and are also preferred in antibacterial applications. It's possible to use ZnO-polymer composites as antibacterial materials and ZnO nanoparticles can be added into polymer by using different process in order to produce nanocomposites. Injection moulding is important to produce complex parts besides its a common technique for composite manufacturing.

In this study, we aimed to optimize the milling conditions for production of ZnO nanoparticles, developed polypropylene composite feedstocks using these milled powders and produced polymer composites via injection molding. Finally, polymer-ZnO composite structures were investigated by characterization methods.

1. GİRİŞ

Günümüzde nanoyapılı malzemeler, malzeme araştırmalarında yeni bir alan olarak çok ilgi görmekte, optik, elektronik, nanokompozit uygulamalarının yanında biyoloji, kimya ve fizik ile birlikte ele alınarak biyolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır (Wang, 2000; Suryanarayana, 2005). Örnek olarak, güneş kremleri, diş macunları, vitrifiye ve tekstil fiber kaplama alanlarında kullanılan nanomalzemeler insan yaşamında önemli bi yere sahiptir (Zhang ve diğ., 2009).

Kişisel ve ev bakım ürünleri gibi geniş kullanım alanı olan ZnO, antibakteriyel metal oksitler arasında öne çıkmaktadır. Aynı zamanda ZnO, geniş bant aralığına sahip bir yarıiletkendir. Piezoelektrik özelliğe de sahip olmasıyla ZnO, sensör ve dönüştürücülerde kullanılmaktadır. Benzer olarak, biyouyumlu ve zararsız bir malzeme olması nedeniyle biyomedikal uygulamalarda kullanılması ZnO'yu önemli ve aranılan bir malzeme yapmaktadır (Wang, 2004).

Diğer yandan sentetik polimerler, metal ve geleneksel polimerlerin yerine geçmekte, dezavantajları, katkılar yardımıyla azaltılmaktadır. Eklenen inorganik nanopartiküllerle, polimerlerin mekaniksel zayıflıkları ortadan kaldırılarak, fiziksel ve mekaniksel özellikleri gelişmiş nanokompozitler meydana getirilir (Kumar, 2009).

Bu çalışmada, mikrometre boyutundaki ZnO toz partiküllerin, mekanik öğütme işlemiyle boyutlarının nanoboyuta indirgenmesi ve nanopartiküllerin PP ile karıştırılarak enjeksiyon kalıplama metodu ile polimer kompozit haline getirilmesi amaçlanmıştır. Mekanik öğütme koşulları incelenen ZnO, en uygun koşul belirlendikten sonra PP ile direk karıştırılarak besleme stoğu hazırlanmış ve enjeksiyon cihazına beslenerek nanokompozit eldesi sağlanmış, elde edilen kompozitlerin karakterizasyonu yapılmıştır

2. NANOMALZEMELER

2.1 Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler

Nanoteknolojik araştırmalar; malzeme ve üretim, nanoelektronik, ilaç ve sağlık, enerji, biyoteknoloji, güvenlik gibi alanlarda önem kazanmakta; kısaca nano boyutta maddenin kontrol imkanı, ilaç taşıyıcı sistemler ve hastalık tedavisinden yüksek performanslı minyatürize elektronik cihazlara kadar geniş alanda çalışma imkanı sunmaktadır (Bhushan, 2004; Andelman, 2007). Nano dünyasının daha iyi anlaşılmasıyla birlikte nanoteknolojinin günlük hayatta uygulamaları artmaktadır (Wang, 2008). 21. yüzyıl teknolojisiyle aygıt performansları çarpıcı bir biçimde geliştirilirken boyutları nanometre seviyesine indirgenmiştir (Wang, 2000). Nanoteknoloji, tek atomlardan veya moleküllerden mikronaltı boyutlara kadar değişkenlik gösteren fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerin daha büyük sistemlere entegre olmasını sağlamaktadır (Bhushan, 2004). Bu durum, sözkonusu koşullarda üretilebilecek ve çalışılacak çok farklı malzeme ihtiyaçlarını da beraberinde getirmektedir.

Nanomalzemeler, genellikle 1-100 nm arasında boyutlara sahip malzemeler olarak adlandırılır (Wang, 2008). Nano boyuttaki parçacıklara nanopartikül, eğer bu parçacıklar kristalin ise nanokristal adı verilmektedir. Nanokristaller boyut olarak tek atomlarla çok atomlu malzemeler arasında yeraldıklarından dolayı bunlardan farklı davranışlar gösterirler. Elektronik, optik ve manyetik özellikleri, nanokristallerin enerji seviyelerinin aralıklı olması nedeniyle benzersizdir ve bu özellikler boyut ve şekle bağlı olarak değişen özelliklerdir. Aynı zamanda, nanokristallerin boyutları diğer bulk malzemelerden daha küçük olduğundan yüzeyde bulunan atom yüzdesi çok daha fazladır. Kimyasal reaktifliğin yüzeye bağlı olması sebebiyle nanokristallerin daha reaktif olması beklenmektedir (Andelman, 2007). Örneğin, metalik nanopartiküller aktif katalizörler olarak kullanılabilmektedir. Nanopartikül ve nanotellerden üretilen kimyasal sensörler, yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip olabilmektedir. Enerji bant yapıları ve yük taşıyıcı yoğunluğu, optik ve elektriksel özellikleri değiştirmektedir. Bu nedenle, nanopartikül ve/veya nanotel lazer ve LED'ler optoelektronik uygulamalarda gelecek vaadeden malzemelerdir. Diğer

yandan, hataların kontrolü, nanoyapıların mekanik özelliklerini önemli şekilde etkilemekte ve karbon nanotüplerin üstün mekanik özelliklere sahip olduğu görülmektedir (Wang, 2008). Bunların yanında partikül boyutu 10nm'nin altına inen TiO_2'nin fotokatalitik aktivitesinde artış gözlenmiş olup elektronik özelliklerinde değişimler görülmüştür (Zhang ve diğ., 2008). Bu özellikler, nanomalzemelerin geniş kullanım alanlarına sahip olmasını sağlamıştır. Nanoteller; nanofotonik, lazer, nanoelektronik uygulamaları ile güneş pili ve yüksek hassasiyete sahip sensörlerin üretiminde kullanılmaktadır. Nanopartiküller; nanoelektronik uygulamalar, enerji depolama ve katalizör üretimi gibi alanların yanında ilaç taşıyıcı sistemler ve biyoilaç yapımında öne çıkan malzemeler olmaktadır (Wang, 2008).

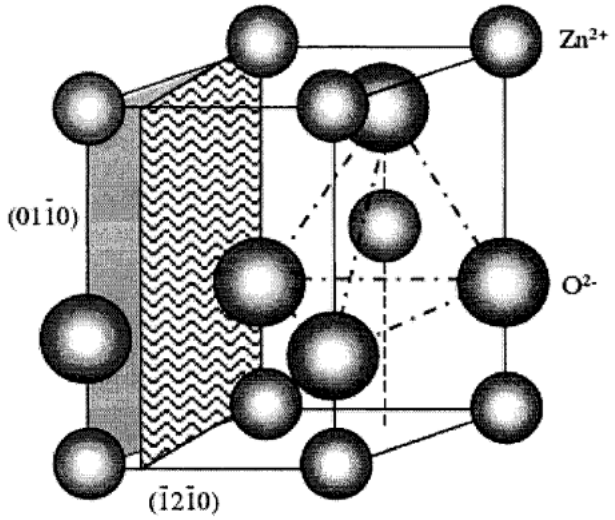
Nanoteknolojinin farklı alanlarında çalışılan bir malzeme olan ZnO'nun kontrollü boyut ve yapılarının araştırılması ile boyuta bağlı özelliklerinin anlaşılmasına çalışılmaktadır (Giri ve diğ., 2007). Nanoyapıların çeşitlilik gösterdiği ZnO, nanoboyutta optoelektronik, piezoelektrik ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanılan ideal bir malzemedir (Padmavathy ve Vijayaraghavan, 2008). Geniş bant aralığına sahip yarı iletkenler arasında en çok dikkat çekenlerden biri olan ZnO, antibakteriyel davranış gösteren TiO_2, CaO, MgO gibi seramik tozların arasında yer almaktadır (Vojisavljevic ve diğ., 2008; Sawai, 2003). TiO_2, en çok kullanılan antibakteriyel metal oksit olarak bilinmekte ancak ZnO'nun UV ışığı absorblama dalga boyu aralığı TiO_2'den geniş olmakla birlikte düşük kırılma indisine sahip olması ZnO'yu daha üstün kılmaktadır (Dodd ve diğ., 2006).

2.2 Çinko Oksit

2.2.1 Genel özellikler

Çinko oksit (ZnO) geniş bant aralığına (3.37 eV) sahip yarıiletken bir malzeme olması nedeniyle ultraviyole (UV) ışığı, valans ve iletim bandı arasındaki elektronik uyarımla absorbe edebilmektedir (Banerjee, 2006; Dodd ve diğ., 2006). Hekzagonal, vurtzit yapıda ve Şekil 2.1'de görüldüğü gibi O^{-2} ve Zn^{+2} iyonlarının c ekseni boyunca istiflenerek tetrahedral koordinasyonu sağlamasıyla birbirini izleyen düzlemlerin oluşturduğu bir yapıdır (Banerjee, 2006). C ekseni boyunca pozitif yüklü Zn-(0001) polar yüzey ve negatif yüklü O-(0001) polar yüzey polaritesi çok güçlü

yüzeylerdir. Bu yüzeylerin kararlı bir yapı için yeniden şekillenmesiyle farklı ZnO nanoyapıların oluşumu sağlanır (Mai, 2009)



Şekil 2.1 : ZnO'nun vurtzit kristal yapısı (Banerjee, 2006).

Aynı zamanda tetrahedral koordinasyon sonucu merkezi olmayan simetrik yapıda olan ZnO, piezoelektrik ve piroelektriklik özelliğe sahiptir (Banerjee, 2006). Diğer yandan ZnO, fotokatalitik özelliğe sahip yarıiletkenler arasında yeralmaktadır. Fotokatalitik sistemlerde ışık ile uyarılmış moleküler dönüşüm veya reaksiyonlar katalizörün yüzeyinde gerçekleşmektedir. Fotokatalizör yeterli ışık aldığında elektron- boşluk çiftleri fotokatalizörün yüzeyine nüfuz eder ve elektron alıcı ve vericiler ile kimyasal reaksiyona katılırlar. Bu serbest elektron ve boşluklar, etraftaki oksijen veya su moleküllerini OH ve süperoksit serbest radikallerine dönüştürürler (Jang ve diğ., 2006). (2.1) ve (2.2) eşitliklerinde görüldüğü gibi oluşan hidroksil radikalleri oldukça oksitleyici olduklarından organik bileşiklerin ayrışmasına neden olurlar (Dodd ve diğ., 2006).

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \quad \textbf{(2.1)}$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow {}^{\cdot}OH + H^+ \quad \textbf{(2.2)}$$

Fotokatalizörler; mikrop, bakteri, polen ve benzer zararlıları ortadan kaldırabildiği gibi formaldehit, benzen, amonyak ve zararlı gazların ayrışmasını sağlayarak çevre kirliliğini önlemede yardımcı olur (Jang ve diğ., 2006).

Bunların yanında biyouyumlu olduğu bilinen ZnO, biyolojik olarak parçalanabilen yani çevreye zarar vermeden ayrışabilen ve toksik olmayan bir malzemedir (Wang, 2008).

2.2.2 Çinko oksit nanopartikülleri

ZnO partikül boyutlarındaki azalma, yüzey ve kuantuma bağlı etkilerin sonucu olarak elektriksel, mekaniksel, kimyasal ve optik özelliklerin iyileşmesini beraberinde getirir (Banerjee, 2006). Özelliklerin iyileşmesine benzer şekilde, nano boyutlu ve mikron boyutlu ZnO çözeltileri deneyinde, her iki çözeltide de bakteri büyümesinin engellendiği fakat nano boyutlu çözeltinin antibakteriyel etkinliğinin çok daha fazla olduğu gözlenmiştir (Zhang ve diğ., 2009). Aynı şekilde, güneş kremlerinde kullanılan iri taneli ZnO'nun deri üzerinde bıraktığı beyaz görüntü estetik açıdan eksiklik yaratmaktadır. Bu beyaz etkiyi gidermek için disperse edilmiş ZnO nanopartikülleri kullanılarak yansıyan ışığın şiddeti düşürülebilir (Dodd ve diğ., 2006).

2.2.3 Antibakteriyel davranış

Seramik tozların antibakteriyel etkinliği, organik katkılar gibi geleneksel metodlar yerine yeni bir teknik olarak ilgi çekmiştir. ZnO, CaO ve MgO gibi seramik tozların antibakteriyelliği tespit edilmiş ve bu seramiklerin insanlar için önemli mineralleri barındırmasının yanında ışıksız ortamda güçlü antibakteriyel etkinlikleri gözlenmiştir (Yamamoto, 2001).

ZnO'nun antibakteriyelliği üzerine yapılan çalışmalar 1950'lerin başında başlamıştır. 1995 yılında Sawai ve arkadaşlarının ZnO tozunun bazı bakterilere karşı antibakteriyel davranış sergilediğini kanıtlaması, ZnO'nun antimikrobiyal malzeme olarak kullanılmasında önemli bir adım olmuştur (Sawai ve diğ., 1995; Zhang ve diğ., 2008). ZnO, yüksek sıcaklık ve/veya basınç gibi zorlu koşullar altında kararlı olmasının yanında insan ve hayvan sağlığı açısından sorun yaratmayan, güvenilir bir malzemedir (Zhang ve diğ., 2007).

Yapılan çalışmalar ZnO partiküllerinin gram-pozitif ve gram-negatif bakterilerin, hatta yüksek sıcaklık ve basınca dirençli sporların engellenmesinde etkili olduğunu göstermiştir (Zhang ve diğ., 2009). Toz konsantrasyonundaki artış ve partikül boyutundaki azalma antibakteriyel etkinliği arttırırken kristal yapı ve partikül şeklinin bu davranışa etkisi çok azdır (Yamamoto, 2001; Yamamoto, 1998).

Baskın mekanizmalar henüz ifade edilememekle birlikte Sawai ve arkadaşları antibakteriyel etkinliğin temel nedeninin hidrojen peroksit varlığı olduğunu ileri sürerken Stoimenov ve arkadaşları, elektrostatik kuvvetler yardımıyla bakteri

yüzeyine bağlanan partiküllerin bu mekanizmayı doğurduğuna işaret etmektedir (Zhang ve diğ., 2009; Zhang ve diğ., 2008).

Sawai ve arkadaşlarına (1998) göre hidrojen peroksit (H_2O_2) bakterinin hücre çeperinin geçirgenliğinden yararlanarak Escherichia coli (*E. coli*) hücre çeperine nüfuz etmekte ve tahribat yaparak hücrenin büyümesini engellemekte veya hücreyi yoketmektedir.

Diğer yandan antibakteriyel davranış; süperoksit radikali (O_2^-), H_2O_2 ve hidroksil radikali ($^{\cdot}OH$) gibi reaktif oksijen türlerinin üretimi sonucu oluşmaktadır (Sawai, 2003; Zhang ve diğ., 2008). Güçlü oksitleme ajanları olarak bilinen bu reaktif oksijen türleri, bakteri hücreleri için öldürücüdür. Buna ek olarak ZnO'nun uzun süre muhafaza edilebilirliği, fazla miktarda aktif oksijen üretimine olanak verir (Zhang ve diğ., 2008).

Antibakteriyel etkinliği ışık varlığında ve karanlık ortamda araştırılan ZnO, ışık olan ortamda karanlık ortama göre daha az bakteri hücresinin büyüdüğü gözlenmiştir. Bu farklılığın nedeninin ZnO partiküllerinin fotokatalitik reaksiyonları olduğu düşünülmektedir. Fotokatalitik reaksiyon sırasında aktif oksijen türleri oksitleyici gibi davranarak bakterilerin ölümüne neden olmaktadır. ZnO'nun ışık altında olmasının aktif oksijen türleri üretimini teşvik ettiği düşünülmektedir (Zhang ve diğ., 2008).

Diğer yandan, az ışıklı ortamda da bakteri üremesini durduran ZnO nanopartiküllerin, tekrarlı kullanımında antibakteriyel etkinliğinin ciddi şekilde azaldığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, hidrotermal yöntemle iyileştirilmiş ZnO'da tekrarlı O_2^- oluşumu ile sürdürülebilir antibakteriyel etki görülmüştür. Kısaca, sürdürülebilir antibakteriyel etkinlik için süper-oksit anyonların oluşumu gereklidir (Hirota ve diğ., 2009).

Bunlarla birlikte Yamamoto'nun (2001) çalışmalarında ZnO'nun pH değerinin 7-8 arasında olduğu ortamda antibakteriyel etkinlik gösterdiği anlaşılmıştır.

2.2.4 Kullanım alanları

ZnO nanoyapıların üretiminde meydana gelen gelişmelerle ZnO cihazların fonksiyonel ve ilgi çekici olduğu bir döneme girmekteyiz (Coleman ve Jagadish, 2006).

ZnO yarıiletken, piezoelektrik, fotoiletken ve antibakteriyel bir metal oksit olarak çeşitli uygulamalarda kullanılan bir malzemedir (Andelman, 2007; Sawai, 2003). Boya, kozmetik, tekstil alanı ile gaz sensörü, varistör, güneş pili, UV lazerleri yapımında ve diğer optik ve optoelektronik uygulamalarda kullanılan ZnO, biyomedikal uygulamalarda da tercih edilmektedir (Coleman ve Jagadish, 2006; Andelman, 2007). UV koruyucu ajanı olarak güneş kremi ve koruyucu ahşap kaplamalar gibi farklı uygulamalarda kullanılmaktadır (Dodd ve diğ., 2006). Aynı zamanda, fotokatalitik özelliği nedeniyle su ve havadaki organik kirleticilerin bozunması/ayrışması amacıyla kullanılmaktadır (Jang ve diğ., 2006).

2.2.5 Üretim yöntemleri

Nano boyuttaki malzemelerin üretilmesinde genelde iki paradigma mevcuttur: yukarıdan aşağı yaklaşımı ve aşağıdan yukarı yaklaşımı. Yukarıdan aşağı yaklaşımında bulk malzemenin yavaş yavaş eksilerek nano boyuta indirgenmesi sözkonusudur. Mekanik metodlar, örneğin bilyeli öğütme, bu gruba girmektedir. Aşağıdan yukarı yaklaşımında ise atom ve moleküllerden başlayarak nanoyapıların elde edilmesi amaçlanmaktadır (Andelman, 2007; Koch, 2007).

Aşağıdan yukarı yaklaşımına giren kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleri, spray piroliz ve lazer aşındırma gibi metodlar gaz fazda çekirdeklenme ve yoğunlaştırmaya dayanmaktadır. Bu metodla nanopartikül üretmek için yüksek sıcaklıklara, inert atmosfere ve gelişmiş cihazlara ihtiyaç vardır. Nanopartikül boyutunun kontrolü için sıcaklık, basınç ve gaz akış hızı önem taşır (Andelman, 2007).

Yaş kimyasal metodlar olarak bilinen sol-jel, misel, hidrotermal üretim ile organometalik ve termal ayrışma metodları da nanopartikül üretiminde kullanılmaktadır. Sol-jel metodunda pH, sıcaklık ve çözelti kompozisyonu ayarlanarak kristal boyutu kontol altına alınabilir. Miselde ise su içeriği kristal boyut ve şekline etki eder. Hidrotermal metotta su basıncı, sıcaklık, reaksiyon süresi gibi

etkenler nanokristal boyutu kontrol eder (Andelman, 2007). Kimyasal metodlar, nano boyutta morfolojiyi kontrol açısından avantaj sağlar (Shaw, 2000).

Elektrokaplama metodu da aşağıdan yukarı yaklaşımına girer ve altlık yüzeyinde kristallerin çekirdeklenmesi ve büyümesi olarak bilinmektedir. Elektrokaplamadaki değişkenler; banyo kompozisyonu, banyo pH, sıcaklık, katkılar ve aşırı potansiyeldir (Koch, 2007). Bu metod, ZnO nanoyapılarının düşük sıcaklıklarda oluşturulmasına olanak verir (Fan ve Lu, 2005).

Yüksek enerjili öğütme ile ZnO nanokristallerin eldesi başka bir yöntem olarak karşımıza çıkar. Mekanik aktivasyon toz eldesinde basit ve ucuz bir metod olmakla birlikte farklı şekillerde uygulanabilir ve mekanik öğütme en yaygın kullanılan tekniklerden biridir (Sreckovic ve diğ., 2008).

3. MEKANİK ÖĞÜTME

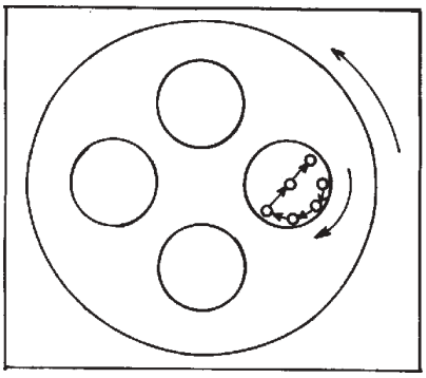
Literatürde toz partiküllerin yüksek enerjili öğütme işlemi genellikle iki farklı terimle ifade edilmektedir. Mekanik alaşımlama (MA), farklı metal veya alaşım/bileşik tozların karıştırılması işlemi ile malzeme transferi sağlanarak homojen alaşımlar elde edilmesini sağlamaktadır. Diğer yandan, mekanik öğütme (MÖ) homojenizasyon için malzeme transferinin gerekmediği, saf metaller ve intermetalikler gibi aynı kompozisyondaki tozların öğütülmesi olarak ifade edilmektedir. MÖ'de sadece partikül boyutunda küçülme ve/veya diğer dönüşümlerin gerçekleşmesi ve işlem için gereken sürenin kısa olması MA'ya göre avantaj sağlamaktadır. İşlemlerin adlandırılması açısından bakarsak MA genel bir terimdir ve bazı araştırmacılar tarafından hem mekanik alaşımlamayı hem de mekanik öğütmeyi kapsayan bir terim olarak kullanılmaktadır (Suryanarayana, 2001).

Mekanik öğütme veya yüksek enerjili öğütme nano boyutta toz eldesi için kullanışlı bir metottur. Mekanik öğütmenin gerçekleştirildiği öğütücüler; öğütme kapasiteleri, öğütme mekanizmaları ve enerjilerine göre değişmektedir. Genelde laboratuvar tipi ve endüstriyel tip öğütücüler olarak sınıflandırılmaktadırlar. Laboratuvar tipi öğütücülerde, az miktarda toz yüksek enerjiyle öğütülmektedir. Diğer yandan endüstriyel tip öğütücülerde fazka miktarda toz tek seferde öğütülebilirken daha az enerjili öğütme yapıldığından öğütme süresi daha fazla olmaktadır (Alamdari, 2000).

3.1 Öğütücü Çeşitleri

3.1.1 Gezegen tipi değirmen

Gezegen tipi değirmende kapların -kendi eksenleri etrafında- ve destekleyici diskin bağımsız dönme hareketleri merkezkaç kuvvetini oluşturmaktadır. Kaplar ve kapları destekleyen disk birbirine ters yönlerde dönmekte, merkezkaç kuvvetinin değişimli olarak bunlarla aynı veya ters yönde olmaktadır. Bunun sonucunda bilyeler kap içersinde çalkalanmakta ve kabın iç çeperlerine çarparak malzemenin öğütülmesini sağlamaktadır (Suryaranayana, 2001; El-Eskandarany, 2001). Şekil 3.1'de gezegen tipi değirmende hareket yönleri verilmektedir.



Şekil 3.1 : Gezegen tipi değirmenin şematik gösterimi (Soni, 2001).

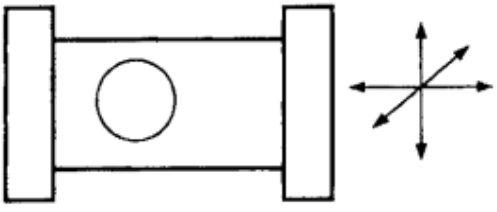
Tek seferde birkaç yüz gram toz öğütülebilmektedir. Gezegen tipi değirmenin kap ve bilye malzemeleri, zirkonya, krom çelik, Cr-Ni çelik, tungsten karbür ve plastic poliamid gibi farklılık göstermektedir (Suryaranayana, 2001). Şekil 3.2'de Fritsch marka gezegen değirmenler görülmektedir.



Şekil 3.2 : Fritsch Pulverisette 7 ve Fritsch Pulverisette 5 gezegen değirmenleri (http://www.fritsch.de/sample-preparation/products/milling)

3.1.2 Spex karıştırıcı/öğütücü

Spex karıştırıcı/öğütücüde toz ve bilyeleri içeren kap, birbirine dik üç yönde hareket ederek öğütme yapılır (El-Eskandarany, 2001). Şekil 3.3'te karıştırıcı/öğütücü kabı ve hareket yönü görülmektedir.



Şekil 3.3 : Karıştırıcı/öğütücü kabı ve hareket yönü (Le Caer ve diğ., 2002).

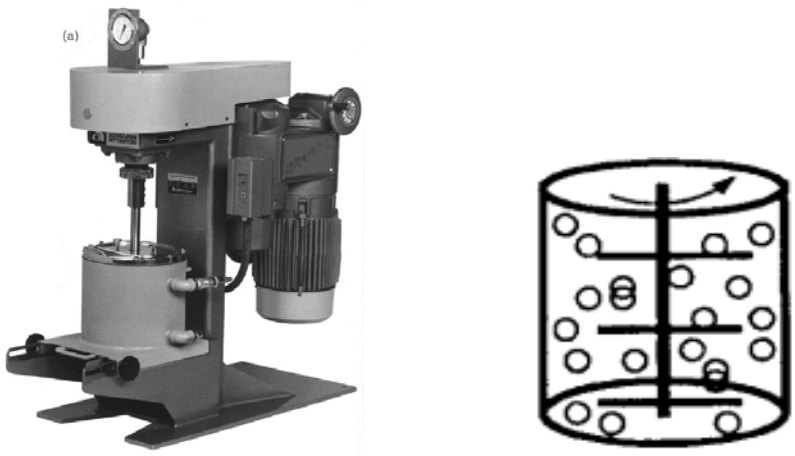
1200 devir/dakika hızla karıştırılan kaplarda bilyelerin hızı yüksek olmaktadır. Bu nedenle bilye çarpışmalarının kuvvetli olduğu bu öğütücü yüksek enerjili öğütücü sınıfına girmektedir. Tek seferde 10-20 g tozun öğütülebildiği sistem genellikle laboratuvar araştırmalarında kullanılmaktadır. Sertleştirilmiş çelik, alümina, tungsten karbür, zirkonya, paslanmaz çelik gibi farklı malzemeden yapılmış öğütme kapları Spex sisteminde mevcuttur. Şekil 3.4'te SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ile tungsten karbür kap ve bilyeler görülmektedir (Suryanarayana, 2001).



Şekil 3.4 : SPEX 8000 karıştırıcı/öğütücü ile tungsten karbür kap ve bilyeler (Suryaranayana, 2001).

3.1.3 Atritör

Atritör sisteminde öğütülecek toz, bilyelerle birlikte tanka yerleştirilir ve 250 devir/dakika hızla dönen şaftın kollarıyla karışım öğütülür. Bu öğütücüde tek seferde 0.5 ile 40 kg arasında toz öğütülebilmektedir. Ancak bilye hızı, Fritcsh ve Spex sistemlerine göre daha düşük olduğundan atritörün enerjisi daha düşüktür. Öğütme tankı, paslanmaz çelik veya paslanmaz çelik kaplanmış alümina, silikon karbür, zirkonya ve poliüretan olabilmektedir. Bilyeler ise paslanmaz çelik, tungsten karbür, zirkonya, alümina, silikon karbür,müllit veya cam olabilir (Suryaranayana, 2001). Şekil 3.5'te atritör ve şematik gösterim verilmektedir.

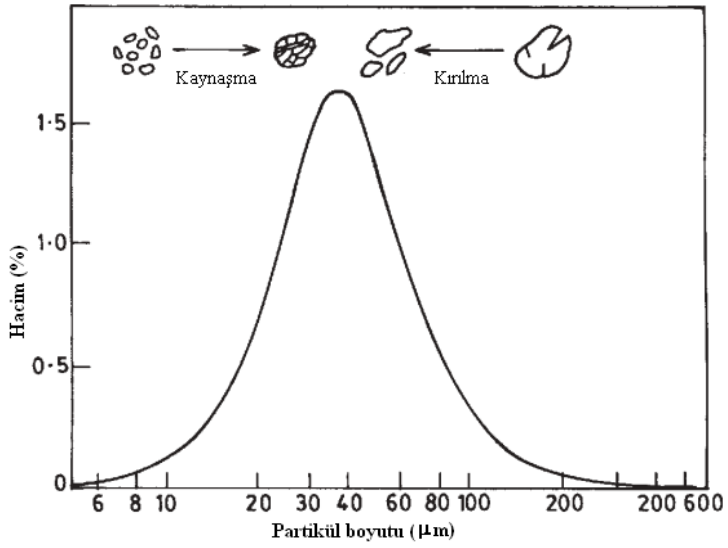


(a) (b)

Şekil 3.5: (a)Atritör (Suryaranayana, 2001), (b) Atritörün şematik gösterimi (Le Caer ve diğ., 2002).

3.2 Öğütme Mekanizması

Öğütme işleminde, tozlar belli oranlarda karıştırılmak üzere bilyeler ile öğütme kabına konulmaktadır. Kabın yarısı dolu olacak şekilde yüklenen malzemeler, yüksek enerjili öğütücü ile karıştırılarak yüksek hızda bilye- bilye ve bilye- kap çarpışmaları meydana getirilmektedir. Çarpışmalar ile partiküllerin tekrarlı kırılma ve kaynaşması sağlanarak mikron veya mikronaltı partikül boyutları elde edilmektedir (Le Caer ve diğ., 2002). Şekil 3.6'da kaynaşma ve kırılma arasındaki denge grafiği görülmektedir. Çarpışma parametrelerine bağlı olarak, deformasyonlar çok komplex olabilmekte ve çarpışma bölgelerindeki sıcaklık artışı birkaç dereceden 10^2 derece mertebelerine kadar değişebilmektedir (Calka ve Radlinski, 1991).



Şekil 3.6: Kaynaşma ve kırılma arasındaki denge (Soni, 2001).

Sünek toz partikülleri plastik deformasyona maruz kaldığında deformasyon sertleşmesi ve kırılma meydana gelir. Oluşan yeni yüzeyler, partiküllerin kaynaşmasına ve partikül boyutun artmasına neden olur. Devam eden deformasyonla partiküllerde, deformasyon sertleşmesi ve kırılma ile ince partiküllerde ufalanma gözlenir. Bu aşamada, kırılma eğilimi, soğuk kaynaşmaya baskındır. Belli bir süre öğütmenin ardından, ortalama partikül boyutunun artmasını sağlayan kaynaşma hızı ile ortalama partikül boyutunun azalmasını sağlayan kırılma hızı denge durumuna ulaşır. Bu noktada her partikül başlangıç bileşenlerini, karıştırıldıkları oranlarda içermektedir (Suryanarayana, 2001; Davis ve diğ., 1988). Şekil 3.7'de öğütülme esnasında sünek partikül davranışı görülmektedir.

Gevrek toz partiküllerin öğütülmesinde, bileşenlerde parçalanma ve partikül boyutunda azalma meydana gelir. Ancak çok ince olan partiküller sünek davranış gösterdiğinden boyutta azalma olmamaktadır. Bu parçalanma limiti olarak adlandırılır (Suryanarayana, 2001).

3.3 Öğütme Parametreleri

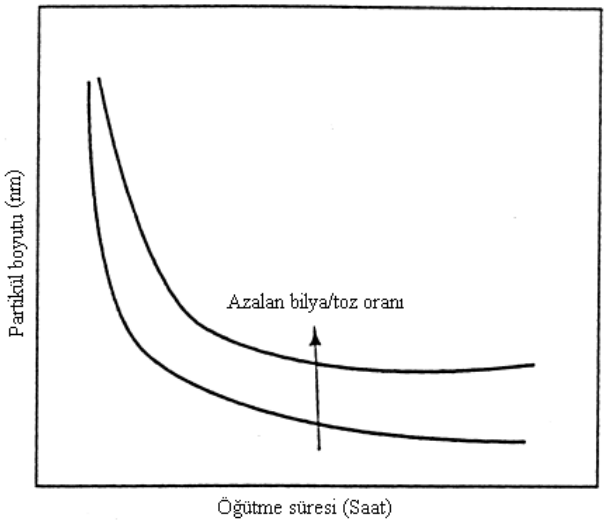
Öğütme ile homojen malzeme üretimininde önemli rol oynayan birçok etken vardır. Son ürün özellikleri öğütme koşullarına bağlı olmakla birlikte bu koşulların kontrolü sağlandığında iyi ürün eldesi gerçekleşir (El-Eskandarany, 2001). Son ürünü etkileyen parametrelerden bazıları; öğütücü tipi, öğütme hızı, öğütme süresi, bilye-toz ağırlık oranı, öğütme atmosferi, proses kontrol katışığı, öğütme sıcaklığı, öğütme kabı ve bilye boyutudur (Suryanarayana, 2001).

Öğütücü tipi, öğütme kapasitesine, hızına ve sıcaklık değişimi ile işlemi kontrol edebilme özelliğine göre farklılık gösterir. Genellikle Spex karıştırıcı öğütücüler alaşımlama için kullanılırken Fritsch Pulverisette gezegen değirmen veya atritörler fazla miktarda toz öğütmek için uygundur. Öğütme süresi en önemli parametredir. Süreyi seçerken partiküllerin kırılma ve kaynaşması arasındaki dengenin gözönüne alınması gerekir. Öğütme süresinin artmasıyla kirlenme artar ve istenmeyen fazlar oluşur. Bu nedenle öğütmede yeterli sürenin dışına çıkılması istenmez (Suryanarayana, 2001).

Sertleştirilmiş çelik, temper çeliği, paslanmaz çelik ve tungsten karbür-kobalt bilyeler en çok kullanılan öğütücü elemanlardır. Bilyelerin boyutu, öğütme verimini

etkilemektedir. Büyük boyutlu bilyeler, ağır olduklarından dolayı çarpışma esnasında partiküllere fazla enerji transfer eder. Ancak aynı boyutta bilye kullanıldığında, bilyeler belirli bir yörünge izlerken dip yüzeylere çarpmaz. Bu nedenle farklı boyutlara sahip bilye kullanarak bilyelerin gelişigüzel hareket etmesi gerekmektedir. Diğer yandan,büyük ve küçük bilye kombinasyonu soğuk kaynaşma miktarını ve bilye yüzeyini kaplayan toz miktarını azaltmakta ve ürün miktarının korunmasına yardımcı olur (Suryanarayana, 2001).

Ağırlıkça bilye ağırlığının toz ağırlığına oranı (BPR) öğütme için önemli bir değişkendir. Bu oran 1/1 gibi az bir değerden 220/1 gibi büyük değerlere çıkabilmektedir. BPR ne kadar büyük olursa öğütme süresi o kadar kısa olur. BPR büyük olduğunda bilye ağırlık oranında artış ile birim zamandaki çarpışma sayısı artar ve sonuç olarak partiküllere transfer edilen enerji fazla olur ve öğütme daha hızlı gerçekleşir (Suryanarayana, 2001). Şekil 3.8'de öğütme süresiyle birlikte partikül boyutun azalması ve BPR ile süre değişimi verilmiştir.



Şekil 3.7: Öğütme süresiyle birlikte partikül boyutun azalması (Suryanarayana, 2001).

Proses kontrol katışığı (PCA) öğütme esnasında soğuk kaynaşma etkisini azaltmak için toz karışımına eklenir. Bu katışıklar katı, sıvı veya gaz olabilir ve bu organik bileşikler yüzey aktif elemanları gibi davranır. Stearik asit, heksan, metanol ve etanol en önemli PCA'lardır. PCA'lar toz karışımının % 1-5 arasında değişen miktarlarda uygulanmaktadır. PCA'nın miktarı, toz partiküllerinin soğuk kaynaşma karakterine, PCA'nın kimyasal ve termal kararlılığına, toz ve bilye miktarına bağlı olarak değişir. Katışık miktarı kritik değerin altında ise partikül boyutunda artma, bu kritik değerin üzerinde ise partikül boyutunda azalma eğilimi görülür (Suryanarayana, 2001).

Öğütme ortamı/atmosferinin en önemli etkisi kirlenme(kontaminasyon) üzerinedir. Bu nedenle, tozlar argon veya helyum gibi inert gaz ortamında öğütülmektedir. Yüksek saflıkta argon atmosferi, oksidasyon ve/veya kirlenmeyi önleme açısından önemlidir. Aynı zamanda farklı atmosferler altında öğütmeyle nitrit ve oksitlerin üretimi sağlanmaktadır. Sonuç olarak, atmosfer tipi son ürünün yapısını etkilemektedir (Suryanarayana, 2001).

3.4 Yüksek enerjili öğütme ile Çinko Oksit Nanopartikül Üretimi

Mekanik öğütme, nanopartikül üretiminde etkili ve ucuz olmasının yanında karbon nanotüp, yarıiletken ve manyetik nanomalzeme eldesinde de tercih edilen bir yöntemdir. Homojen boyutlara sahip nanopartikül ve nanokompozitler bilye boyutu ve öğütme süresine bağlı olarak üretilebilmektedir (Giri ve diğ., 2007). Bilye hareket tipine göre öğütme, yüksek enerjili ve düşük enerjili olarak adlandırılmaktadır. Düşük enerjili öğütmede tozlar, bilyelerin zayıf çarpışmaları sonucu öğütülürken; yüksek enerjili öğütmede ise bilyeler sahip oldukları yüksek kinetik enerjiyle güçlü çarpışmalar yapmaktadır (Glushenkov, Zhang ve Chen, 2008).

Öğütme işlemi ile ZnO tozlarından nanotel, nanorod ve diğer nanoyapıların eldesi başarıyla gerçekleştirilmekte ve bu yöntemle nano ölçekte malzeme özellikleriyle oynamak mümkün olmaktadır. Örneğin; Giri ve arkadaşları, 300 nm civarında partiküllere sahip başlangıç ZnO tozunu 25 saat çelik kap ve bilye yardımıyla öğüterek 7-35 nm arasında değişen boyutlara sahip ZnO nanopartikülleri üretmişlerdir (Giri ve diğ., 2007).

Diğer yandan; Damonte ve arkadaşları, 500 nm boyutlarında ZnO tozunu çelik kap ve 12 mm çaplı çelik bilye ile öğütmüşlerdir. Bilye/toz ağırlık oranı 14 olmakla birlikte öğütme hızı 1500 devir/dakika ve öğütme süreleri 1 ve 5 saat olarak kaydedilmiştir. Yapılan XRD ve SEM analizleri sonucunda, 5 saatlik öğütme sonunda boyutları 20 nm altında olan kristallere sahip nanopartiküller elde edilmiştir (Damonte ve diğ., 2004).

Başka bir çalışmada, Glushenkov ve ekibi, manyeto bilyeli değirmen kullanılarak ZnO tozuyla yüksek enerjili ve düşük enerjili olmak üzere iki tip öğütme deneyi yapmıştır. 25,4 mm çaplı dört çelik bilye ile yapılan ZnO öğütmeleri 100 saat süre ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, numunelerin buharlaşma

özelliklerini incelemek için 1300°C'de tüp fırında numuneler belli sürelerde tutulmuştur. XRD paternlerinde kristalit boyut azalması ve yüksek hata yoğunluğunu gösteren ve öğütmenin beklenen sonuçlarından olan ZnO pik şiddetlerinde azalma ve piklerde genişleme görülmüştür. Aynı zamanda, yüksek enerjiyle öğütülmüş malzemelerin buharlaşma davranışlarının geliştiği tespit edilirken düşük enerjili öğütmede bu iyileşme çok azdır. Bu davranıştaki iyileşmenin, büyük olasılıkla tane sınırlarında olan zayıf bağlı atomların varlığı ve yüzey hatalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer yandan, yüzey alanı ölçümlerinde başlangıç ve öğütülmüş ZnO toz yüzey alanlarının birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüş ve aglomerasyon nedeniyle partikül boyutlarında azalmanın görülmediği kaydedilmiştir (Glushenkov, Zhang ve Chen, 2008). Buna benzer olarak, bilyeli değirmen ile gerçekleştirilen başka deneylerde Zn ve oksijenin mekanokimyasal reaksiyonuyla nanokristalin ZnO tozları üretilmiştir. XRD paternlerinden hesaplanan kristalit boyut 9 nm'dir (Glushenkov, Zhang ve Chen, 2008).

Sreckovic ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, gezegen değirmende 10mm çaplı zirkonya bilyeler ile ZnO tozu öğütülmüştür. Hava ortamında 300 dakika süren öğütmeler 320 devir/dakika ile dönen disk ve 400 devir/dakika ile dönen kaplar içinde yapılmıştır. Bu çalışmada bilye/toz ağırlık oranları(BPR) 20, 30, 40 olarak alınıp farklı BPR değerleri denenmiştir. TEM ve SEM görüntülerinde partiküllerin büyük kısmı aglomere formda görülmüşse de artan BPR ile partikül boyutlarında azalma sağlanmıştır. Ölçülen kristalit boyutlar başlangıç ZnO için 190 nm iken, BPR 40 olan numune için 15 nm değerindedir (Sreckovic ve diğ., 2008).

Diğer bir çalışmada, Vojisavljevic ve ekibi, partikül boyutu 200-400 nm arasında değişen ZnO tozunun, zirkonya kap ve 10 mm çaplı bilyeler ile gezegen değirmende öğütülmesini sağlamıştır. Öğütmeler hava ortamında, 400 devir/dakika hızda yapılmıştır. Bilye/toz ağırlık oranı 40:1alınmış ve 30, 90, 300 dakika olmak üzere farklı öğütme süreleri denenmiştir. Analizler sonucunda 300 dakika öğütmeyle kristalit boyutu 15 nm olan ZnO nanopartiküller mekanik öğütme yöntemi ile üretilebildiği görülmüştür. Aynı zamanda öğütme kabı ve bilyelerinden kaynaklanan zirkonyanın ZnO latisine difüze olmasıyla ZnO'nun dirençliliği düşmüş ve yarıiletkenlik özellikleri değişmiştir (Vojisavljevic ve diğ., 2008).

4. POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİTLER

Kompozit malzemeler, 1960'larda polimer bazlı kompozit üretimiyle birlikte endüstrinin ilgisini çekmiş ve mühendislik malzemeleri haline gelen kompozitler birçok farklı uygulamada kullanılmıştır. (Mazumdar, 2002).

İki ya da daha fazla malzemenin birleşmesiyle oluşan kompozitler bileşen özelliklerinden daha iyi ve gelişmiş özelliklere sahiptir. Kompozitler matris ve pekiştirici fazdan meydana gelmekte ve pekiştiriciler fiber, partikül veya whisker olabilirken matris malzemeleri metal, polimer veya seramik olabilmektedir. (Mazumdar, 2002).

Fiberlerin ana işlevi:

- Yükün % 70-90'ı fiberler tarafından taşınmaktadır.
- Sertlik, mukavemet, termal kararlılık ve diğer yapısal özellikleri sağlar.
- Fiber yapısına bağlı olarak elektriksel iletkenlik veya yalıtkanlık sağlar.

Matris malzemesinin önemli işlevleri:

- Matris, fiberleri birarada tutar ve yükün fiberlere iletilmesini sağlar. Malzemenin şeklini oluşturur.
- Fiberleri birbirinden ayırarak bağımsız olmalarını sağlar ve çatlak ilerlemesini yavaşlatmış veya durdurmuş olur.
- Matris fiberlerin kimyasal etkenler veya mekaniksel hasarlara karşı korunmasını sağlar.
- Kompozitin dayanıklılığı, matris ve fiberin uyumuna bağlıdır (Mazumdar, 2002).

Polimer kompozitler; sönümleme, düşük elektriksel ve termal iletkenlik ve havacılıkta kullanılan yüksek performans kompozit uygulamaları ile düşük elastik modül ve yüksek dayanım gerektiren birçok ortopedik uygulamada kullanılan önemli malzemelerdir (Schadler, 2003; Ramakrishna ve diğ., 2001).

Polimer kompozit biyomalzemelerin gelişmesini etkileyen faktörler; korozyonun ve metal alaşımlarındaki yorulma hasarının olmaması ve implant kaybı, alerjik deri

reaksiyonları gibi rahatsızlıklara neden olan nikel ve krom gibi metal iyon salınımının olmamasıdır (Ramakrishna ve diğ., 2001).

Geleneksel mikrometre boyutlu polimer kompozitlerin limitlerini aşmak adına geniş fırsatlar sunan 100 nm altı pekiştirici içeren nanoboyutlu polimer kompozitler son yılların önemli araştırma alanıdır. Küçük boyutlu pekiştiriciler, çok küçük nanopartiküllerin ışığı belirgin şekilde dağıtmamasıyla optik belirginliği koruyarak değiştirilmiş elektriksel ve mekaniksel özelliklere sahip kompozitlerin elde edilmesini sağlar. Buna ek olarak küçük boyutlu partiküller büyük gerilme konsantrasyonları oluşturmaz ve polimerin sünekliğini etkilemezler (Schadler, 2003).

4.1 Polipropilen (PP) Matrisli Kompozitler

4.1.1 Polipropilen (PP)

Polipropilen(PP) monomer birimleri olan propilen moleküllerinin polimerizasyonu ile oluşmaktadır. Monomerler birçok farklı yolla bağlanabilir ancak PP'nin en çok kullanılan formu, kristallenebilir polimer zincirlerinin oluşmasını sağlayan katalizörlerle katkılandırılmış halidir. Bu şekilde ürün, iyi fiziksel, mekaniksel ve termal özelliklere sahip yarı kristalin katı haline gelir. Yarı kristalin PP, kristal ve amorf fazlar içeren termoplastik bir malzemedir (Kissel ve diğ., 2003).

Termoplastikler arasında en düşük yoğunluğa (0.9 g/cm^3) sahip olan PP, sertlik ve darbe direncinin iyi olmasının yanında ergime sıcaklığı da yüksektir (Mazumdar, 2002; Kissel ve diğ., 2003). PP yüksek molekül ağırlığa sahiptir ve PP'de kristallik oranı arttıkça sertlik artar (Moore, 1996; Kissel ve diğ., 2003).

PP'nin reolojik özellikleri; fiber ve film ekstrüzyonu, enjeksiyon kalıplama gibi uygulanan geniş üretim teknikleri açısından önemlidir. Aynı zamanda, ekstrüzyon veya enjeksiyon kalıplama işlemlerinin kolaylığı PP'nin viskozitesine bağlıdır. Fiber ekstrüzyonunda eriyik elastisite PP ürünün işlenebilirliği açısından önemli olup malzemenin fiber şeklinde çekilmesinde etkili parametredir (Kissel ve diğ., 2003).

Düşük sıcaklıklarda gevrek oluşu ile oksidant, ısı ve UV radyasyona karşı zayıf olması PP'nin istenmeyen özellikleridir. Yüzeydeki ısı ve ışık hasarlarını azaltmak için antioksidant ve ışık stabilizörler eklenmektedir (Pehlivan, 2001).

PP nanokompozitler hızlı büyüyen bir alan olarak yeni gelişmeler ve uygulamalar bu alanda hızla artmaktadır. İyi disperse edilmiş PP nanokompozitler karıştırılıp pelet haline getirildikten sonra kalıplanarak son ürün boyutlarına getirilmektedir (Qian ve Lan, 2003).

Kalıplanan PP, sterilize edilebilir hastane ekipmanı, bavul, bulaşık makinesi parçası, rezervuar ve çamurluk, iç aydınlatma lambaları, pedallar ile akü gibi çeşitli araba parçalarının yapımında kullanılmaktadır (Brydson, 1999).

4.1.2 Kompozit üretimi

Kompozit üretim yöntemleri, kompozit özelliklerini etkileyen partikül boyut dağılımı, dispersiyonu ve arayüzey uyumunun kontrol edilmesine olanak sağlar. Nano katkıların polimer içinde disperse edilmesi üç metod ile sağlanmaktadır. Birincisi, polimer ve nanopartiküllerin direk karıştırılmasıdır. İkincisi, nanopartikül varlığında yerinde polimerizasyon ve üçüncüsü ise yerinde partikül üretimi ve polimerizasyonudur. Direk karıştırmaya örnek olarak PP ve nano boyutlu silika merdaneli öğütücüde karıştırılmış ancak numunelerin % 20 pekiştiriciden fazlasıyla kaplanmadığı görülmüştür. Bu sonuç, üretim yönteminin bir sınırlamasıdır ancak bu geleneksel eriyik karıştırma, uygulanabilir ve hızlı bir metod olarak yeni ürünlerin üretiminde etkilidir (Schadler, 2003).

Eriyik karıştırma yöntemi ile PP kompozit üretimi, işlem kolaylığından dolayı çok yaygın olan bir yöntemdir. Birçok parametre eriyik karıştırma yöntemini etkilemektedir. Bunlardan biri, polimer ve pekiştirici etkileşimidir. Kompatibilizör yokluğunda polimer ve pekiştirici etkileşimi sınırlanmakta ve mekaniksel özellikler compatibilizer içerden hale göre daha zayıf olmaktadır. aynı zamanda pekiştiricinin disperse edilmesini iyileştirmektedir. Diğer parametrelerden biri, karıştırma koşullarıdır. En çok kullanılan karıştırma metodu ekstrüderde direk karıştırmadır ve belli miktar pekiştirici ve PP ekstrüderde harmanlanarak PP kompozitleri oluşturulur. Diğer yandan, son yıllarda uygulanan masterbatch karıştırma, pekiştirici dispersiyonunu geliştirmektedir (Kissel, 2003).

4.1.3 Enjeksiyon kalıplama

Bugün termoplastiklerin 1/3'inden fazlası, tüm polimerlerin yarısından çoğu enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmektedir (Gramann ve Osswald, 2008). Enjeksiyon kalıplama; enjeksiyon ve ergiyik polimerin kalıp içinde katılaşması

kademelerinden oluşan bir polimer üretim yöntem olup istenilen ürün özelliğine göre enjeksiyon kalıplama cihazının uygun ayarlarının yapılması ve uygun kalıp sıcaklığının ayarlanması gerekmektedir (Shaharuddin, Salit ve Zainudin, 2006). Bu yöntem, kısa fiber katkılı termoplastik üretiminde oldukça sık kullanılmaktadır. (Mazumdar, 2002; http://filer.case.edu/org/emac270/Chapter5.pdf).

Küçük boyutlu ve karmaşık şekilli parça üretimine uygun bir işlemdir (Foong ve Tam, 1998). Karmaşık şekilli malzemelerin seri üretiminin sağlandığı otomatikleşmiş bir proses olan enjeksiyon kalıplamada, çevrim süreleri 20-60s arasında değişmektedir (Mazumdar, 2002).

Kalıplama işleminde fiber/reçine karışımı veya önkarıştırma yapılmış olan numune, hazneye beslenir ve ısıtılmış kovana transfer edilir. Kovan duvarları ile alınan ısıyla ergiyen malzeme, vidanın dönme hareketi ile vidanın ucunda toplanır. Daha sonra yüksek basınçla kalıba enjekte edilir ve kalıp polimerin katılaşma sıcaklığının altına soğutularak numune kalıptan çıkarılır (http://filer.case.edu/org/emac270/Chapter5 .pdf).

Enjeksiyon kalıplamada katkısız termoplastikler, oyuncak ve ev gereçleri yapımında kullanılırken katkılı termoplastikler ise ev cihazları, bilgisayar ve otomotiv parçaları üretiminde kullanılmaktadır (Mazumdar, 2002).

4.1.4 Farklı pekiştirici içeren PP kompozitler

PP özellikleri $CaCO_3$, mika, silika, cam fiber, zeolit ve karbon fiber gibi katkı ve pekiştirici malzemelerin katılmasıyla geliştirilmektedir. Katkılı ve katkısız PP'nin özellikleri, pekiştiricinin kimyasal kompozisyonu ve şekline bağlı olarak değişir (Metin, 2002). Buna ek olarak pekiştirici saflığı da önemli olup yeteri kadar saf olmayan malzemeler ürün performansını etkilemektedir (Karger-Kocsis, 1995).

Zhao ve Li (2006), ağırlıkça %1.5,3 ve 5 oranında ZnO nanopartikülleri içeren PP kompozitleri elde etmişlerdir. Çalışmalarında pelet PP ve ZnO nanopartiküllerini çift vidalı ekstrüderde eriyik karıştırma işlemine tabii tutup enjeksiyon kalıplamada plaka haline getirerek ZnO nanopartiküllerinin PP üzerinde oluşturulan UV ışını hasarına etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak ZnO nanopartiküllerinin UV ışını karşısında PP'nin bozunmaya karşı direncini geliştirici etkisi görülmüştür.

Chan ve arkadaşları (2002), $CaCO_3$ nanopartiküllerini eriyik karıştırma metodu ile PP'ye katarak nanokompozit elde etmiş ve $CaCO_3$'ün etkili bir çekirdeklendirici gibi

davrandığı yapılan karakterizasyon sonucu anlaşılmıştır. Nanopartiküllerin varlığında PP'nin kırılma tokluğu ve darbe dayanımında önemli bir iyileşme görülmüştür. Modesti ve arkadaşları (2005), ağırlıkça %3.5 ve %5 montmorillonit içeren saf PP ve maleik anhidrit ile modifiye edilmiş PP kullanılan nanokompozitleri eriyik karıştırma yöntemi ile çift vidalı ekstrüderde üretmiş ve üretim sırasında farklı sıcaklık ve vida hızı ile çalışarak bu parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Maleik anhidrit ile modifiye edilmiş PP kompozitler dayanım ve tokluk açısından saf PP kompozitlere göre avantaj sağlamakta ve kil -matris uyumluluğu sağlandığında kilin PP içindeki dağılımının iyileştiği yani maleik anhidritin bunu sağladığı gözlenmektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZLAR

5.1 Deney Cihazları

5.1.1 Mekanik öğütücüler

Öğütme cihazı olarak 1200 devir/dakika hızda Spex™ 8000D (Spex) ve 1000 devir/dakika hızda Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü (Fritsch) kullanılmıştır. Bütün deneylerde 6.35 mm çapında çelik bilye kullanılmış ve bilye/toz ağırlık oranı 10:1 olarak ayarlanmıştır. Şekil 5.1'de çift kavanozlu Spex™ 8000D yüksek enerjili bilyeli öğütücü ile Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü görülmektedir. Ayrıca besleme stoğu üretiminde Fritsch™ Pulverisette 5 gezegen tipi öğütücü kullanılmıştır.



Şekil 5.1 : (a) SPEX^{TM} yüksek enerjili bilyeli öğütücü, (b) Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü.

5.1.2 Hidrolik pres

Mekanik öğütülmüş ZnO tozları, 4 mm çapında silindirik çelik kalıp kullanılarak tek eksenli hidrolik pres ile 245 MPa altında preslenmiştir. Preslemede kullanılan kalıplar, numunelerin kalıptan kolayca çıkarılabilmesi için çinko stearat ile yağlanmıştır. Şekil 5.2'de kullanılan tek eksenli hidrolik pres görülmektedir.



Şekil 5.2 : Tek eksenli hidrolik pres.

5.1.3 Ekstrüder

107M505 nolu TÜBİTAK Projesi kapsamında laboratuvarımıza alınan Dynisco™ marka laboratuvar tipi ekstrüder (LME 230) (Şekil 5.3, (a)) ile hazırlanan besleme stokları istenilen oranda son ürünü sağlamak üzere polimerlerle karıştırılmıştır. Ekstrüderden çıkan polimer yine aynı proje kapsamında alınan granülatöre (Şekil 5.3, (b)) beslenerek enjeksiyon kalıplama makinesine beslemek üzere granüller haline getirilmiştir.



Şekil 5.3: (a) Laboratuvar Tipi Ekstrüder Dynisco LME 230, (b) Granülatör Dynisco LEC 230 Model.

5.1.4 Enjeksiyon kalıplama cihazı

Hazırlanan polimer - nano toz besleme stoğu Arburg Allrounder 221 K model enjeksiyon kalıplama cihazında son ürün haline getirilmiştir (Şekil 5.4).

PP-ZnO besleme stokların enjeksiyonu için uygun koşullar oluşturulmuştur. Enjeksiyon sırasında basınç 1200-1400 bar arasında değişmiştir. Vida, sıcaklıkları 200, 205, 210, 215, 220^{o}C olmak üzere 5 ısıtma bölümünden oluşurken ortalama enjeksiyon sıcaklığı 210^{o}C olarak ayarlanmıştır. Çalışılan numunelerin ütüleme basıncı 600 bar, ütüleme süresi 20 sn, kalıp sıcaklığı 60^{o}C ve soğutma süresi 20sn olmuştur. Enjeksiyonda; kalıp kapandıktan sonra besleme stoğu vidaya beslenmekte, vida ilerleyerek malzemenin kalıba enjeksiyonu gerçekleşmektedir. Ütülüme basıncı uygulandıktan sonra basılan numune soğurken, vidaya yeni malzeme beslenmekte ve vida geri giderken soğuyan kalıp açılarak numune düşmektedir. PP-ZnO kompozit eldesinde, her numune için bu çevrim 47s'de tamamlanmıştır.



Şekil 5.4 : Arburg enjeksiyon kalıplama cihazı.

5.2 Karakterizasyon Cihazları

5.2.1 Partikül boyut ölçüm cihazı

Başlangıç tozunun ve mekanik öğütülmüş tozların partikül boyut dağılımı ölçümleri Malvern Instruments^{TM} marka Mastersizer 2000 (Şekil 5.5) model lazer partikül boyut ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Partikül boyut ölçümleri saf su ortamında yapılmıştır. Ölçüm esnasında kullanılan saf su Elga^{TM} marka saf su cihazından sağlanmıştır. Cihazda ölçüme başlamadan önce tozlar Bandalin^{TM} Sonorex marka ultrasonik banyoda bekletilerek aglomerasyonların dağıtılması amaçlanmıştır.



Şekil 5.5 : Malvern Instruments™ lazer partikül boyut ölçüm cihazı.

5.2.2 X-ışınları difraktometre (XRD) cihazı

Başlangıç tozları, mekanik alaşımlanmış tozlar ve sinterlenmiş numunelerin faz analizleri BRUKER™ D8 Advance marka X-ışınları difraktometre (XRD) cihazında 40 kV ve 40 mA şartlarında CuK_{α} ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.6'de BRUKER™ D8 Advance marka X ışınları difraktometre cihazı görülmektedir.



Şekil 5.6: Bruker™ X-ışınları difraktometresi.

5.2.3 Yoğunluk ölçüm seti ve hassas terazi

Tozların görünür yoğunluğu, Şekil 5.7'de görülen dökme yoğunluk ölçüm seti yardımıyla hesaplanmıştır. Preslenmiş numunelerin ham yoğunlukları ise, hacimsel boyutların ölçülmesi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Her iki metodda da ölçümler üçer kez tekrarlanmış birbirine çok yakın değerler bulunmuş ve bu değerlerin ortalamaları alınmıştır.



Şekil 5.7: Dökme yoğunluk ölçüm seti.

Arşimet yoğunlukları Şekil 5.8'de görülen Precisa™ XB220A hassas terazisinde ölçülmüştür. Polipropilen (PP) - ZnO kompozitlerin herbirinden 3 adet arşimet yoğunluk ölçülmüş, ortalamaları alınmıştır. Ölçümler etanol ile yapılmış olup teorik yoğunluk (d_t) değerleri denklem 5.1'le hesaplanmıştır. Denklemde; M_1 ve M_2 sırayla PP ve ZnO tozunun kütleleri, d_1 ve d_2 sırayla PP ve ZnO tozunun yoğunluklarıdır.

$$d_t = \sum M_i / \sum (M_i / d_i) = [(M_1 + M_2)/(M_1/d_1+M_2/d_2)] \quad \textbf{(5.1)}$$



Şekil 5.8: Precisa™ XB220A hassas terazi.

5.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çalışmada kullanılan başlangıç tozu ve farklı sürelerde mekanik öğütülmüş tozların mikroyapısal karakterizasyon çalışmaları Jeol™-JSMT330 (Şekil 5.9) marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Yapışkan karbon bant üzerine dökülerek hazırlanan numuneler 10kV çalışma geriliminde incelenmiştir.



Şekil 5.9: Jeol™-JSMT330 taramalı elektron mikroskobu.

5.2.5 Yüksek çözünürlüklü geçirim elektron mikroskobu (HRTEM)

12 saat F tipi öğütücüde öğütülmüş ZnO tozun mikroyapısal özellikleri JEOL 2100 yüksek çözünürlüklü geçirim elektron mikroskobu (HRTEM) kullanılarak incelenmiştir.

5.2.6 Yüzey alanı (BET) ölçüm cihazı

Yüzey alanı ölçümleri laboratuarımızda bulunan Quantachrome™ Autosorb-1marka BET cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizden önce numuneler, 60 ºC'de yaklaşık 18 saat boyunca helyum altında kurutulmuştur (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 : Quantachrome Autosorb-1 marka BET cihazı.

5.2.7 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

ZnO-PP kompozit numunelerin termal karakterizasyonu SDT Q600TA™ DTA-DSC-TGA cihazıyla yapılmıştır. Bu cihaz yardımıyla; % kristalite değerleri, denklem 5.2 ile erime entalpileri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%\text{Kristalite} = [\ \Delta H_{f\text{-}1} / (\ \Delta H_{f\text{-}2}\ )\ ]*100 \qquad \textbf{(5.2)}$$

$\Delta H_{f\text{-}1}$ numunenin DSC analiziyle bulunan erime entalpisi değeri, $\Delta H_{f\text{-}2}$ ise %100 kristal yapıdaki PP'nin erime entalpisi olan 209 kJ/kg'dır (Horrocks, 1991; Tıhmınlıoğlu, 2005).

5.2.8 Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi

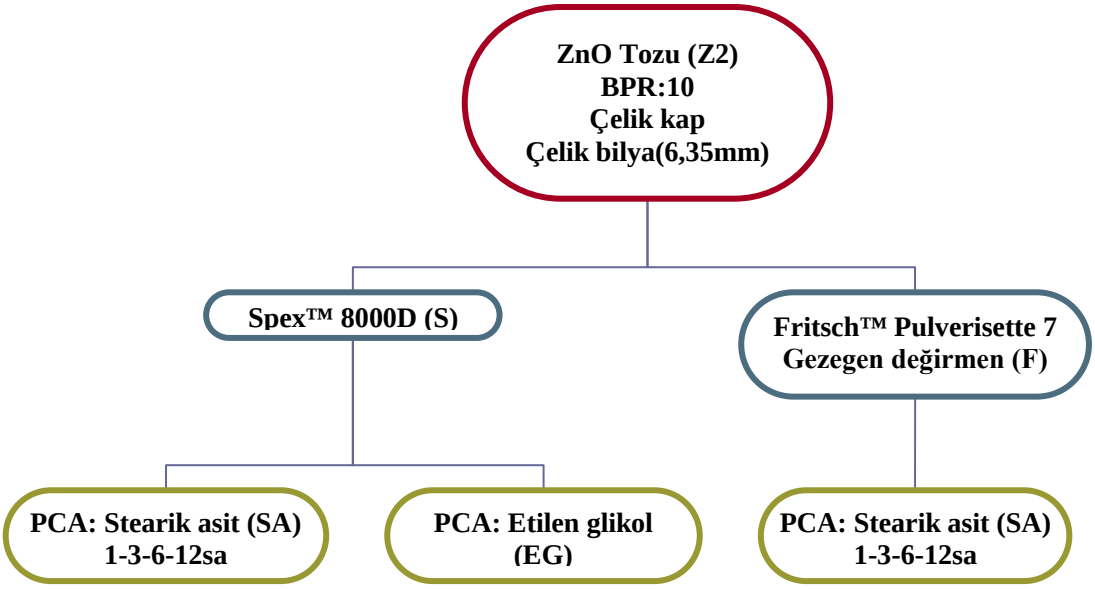
ZnO-PP kompozitlerin FT-IR öçümleri Brucker™ Alpha-P FT-IR cihazı kullanılarak yapılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 ZnO tozunun mekanik öğütülmesi

Çinko oksit tozunun mekanik öğütme çalışmalarında; farklı yüksek enerjili öğütme sistemi, farklı süre ve yüzey aktif katışığının yanı sıra farklı bilye boyutu ve bilye/toz oranı kullanılarak çinko oksit (ZnO) tozunun öğütülme davranışları incelenmiştir. Yapılan çalışmalar 3 ana başlık altında toplanmıştır.

6.1.1 Çalışma 1



Şekil 6.1 : Çalışma 1'in şematik gösterimi.

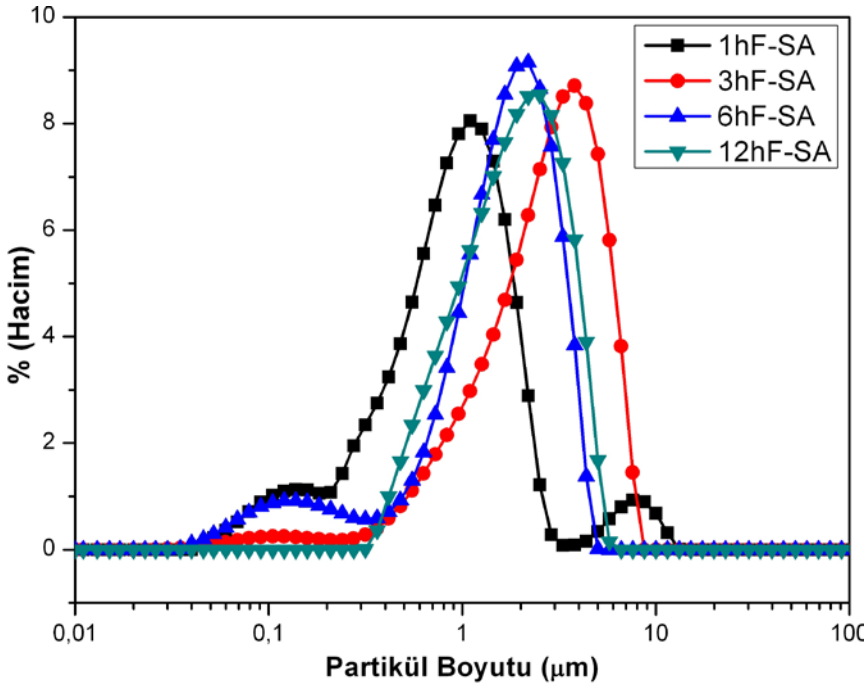
Başlangıç ZnO tozu (Z2) laboratuvar kaynaklı bir tozdur. İğnesel morfolojide olan başlangıç ZnO'nun yüzey alanı 2.86 m^2/g'dır. Toz öğütme çalışmaları; 1000 devir/dakika ile çalışan Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi öğütücü (F) ve 1200 devir/dakika ile çalışan Spex™ 8000D (S) olmak üzere iki farklı yüksek enerjili öğütücüde yapılmıştır. Çelik kap ve 6,35mm çapında çelik bilyeler kullanılmıştır. Bilye/ toz ağırlık oranı 10:1'dir. Çalışma, üç deney setinden oluşmakta olup birinci deneyde 3 g ZnO ve yaklaşık 0,03 g stearik asit (SA) (toplam toz ağırlığının %1'i olacak şekilde) F tipi öğütücüde 1-3-6-12 saat boyunca öğütülmüştür. İkinci deneyde 3 g ZnO, proses kontrol katışığı olan 0,03 g stearik asit ile S tipi öğütücüde 1-3-6 ve

12 saat öğütülmüş; üçüncü deneyde ise yine S tipi öğütücüde öğütülen ZnO'ya proses kontrol katışığı olarak 5ml etilen glikol (EG) eklenmiş ve yine öğütme süreleri 1-3-6 ve 12 saat olmuştur.

6.1.1.1 Partikül boyut dağılımları

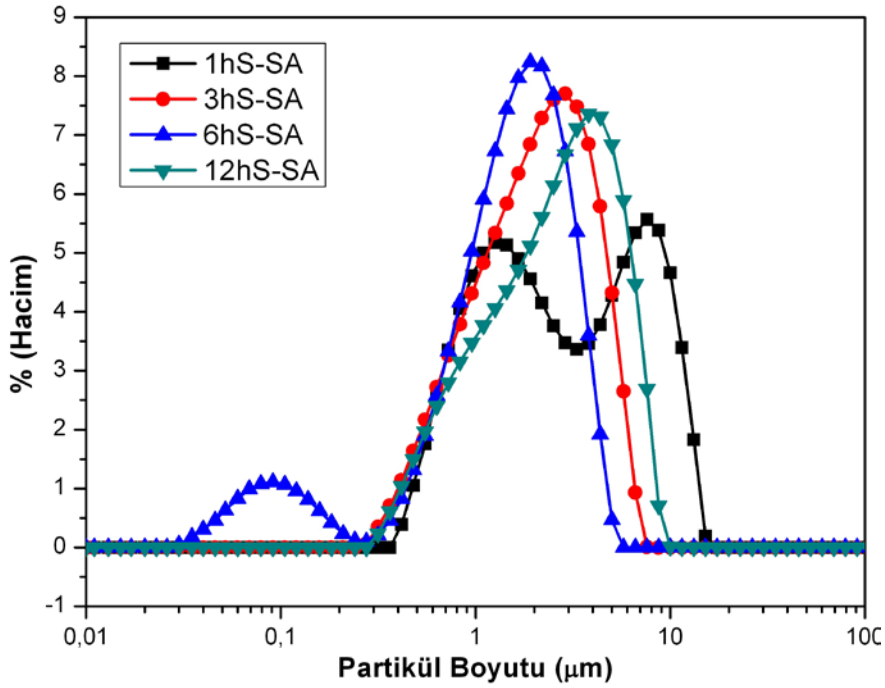
Öğütülen Z2 tozların partikül boyutlarını ölçmek için öncelikle tozların etilen glikolle birlikte 15 dakika karıştırıcıda karıştırılarak askıya alınması sağlandı. Ardından ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilerek aglomerelerin dağılmasına çalışıldı. Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'te F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların partikül boyut dağılımları verilmiştir.

F tipi öğütücüde öğütülmüş Z2 tozların partikül boyutu 1 saat öğütme sonrasında 2 µm altına düşmektedir. Artan öğütme süresiyle partikül boyutları artış göstermekte, 12 saat sonunda ortalama partikül boyutu 2 µm civarında görülmektedir. Partikül boyutlarının azalması ve aglomerasyon eğiliminin artmasının ortalama partikül boyut artışına neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.2 : F tipi öğütücüde farklı sürelerde öğütülen Z2 tozunun partikül boyut dağılımı.

S tipi öğütücüde SA ile 1 saat öğütülmüş Z2 tozun partikül boyutu 5 µm altındadır ve 6 saat sonrasında 2 µm altına inmektedir. 12 saate kadar öğütme süresi arttıkça azalan partikül boyutları, 12 saat sonunda aglomerasyon sonucu artış göstermiştir ve 3 µm üzerine çıkmaktadır.



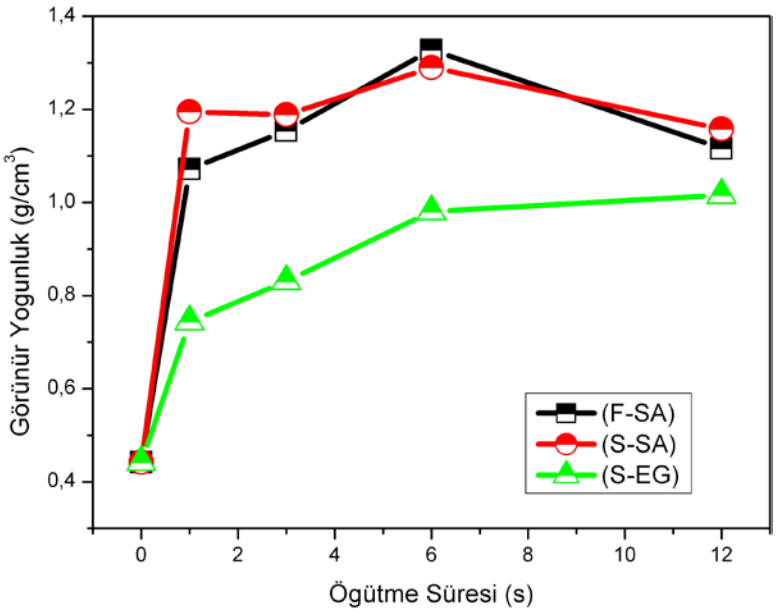
Şekil 6.3 : S tipi öğütücüde farklı sürelerde öğütülen Z2 tozunun partikül boyut dağılımı.

Çizelge 6.1 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların partikül boyutları.

Numune	**d(0.1) (µm)**	**d(0.5) (µm)**	**d(0.9) (µm)**	**Ortalama (µm)**
1hS-SA	0.98	3.25	11.5	4.98
3hS-SA	0.87	2.54	5.45	2.88
6hS-SA	0.19	1.85	3.63	1.96
12hS-SA	0.93	3.24	7.19	3.69
1hF-SA	0.22	0.85	1.85	1.18
3hF-SA	0.87	2.99	5.88	3.2
6hF-SA	0.34	1.77	3.38	1.86
12hF-SA	0.74	1.95	3.89	2.15

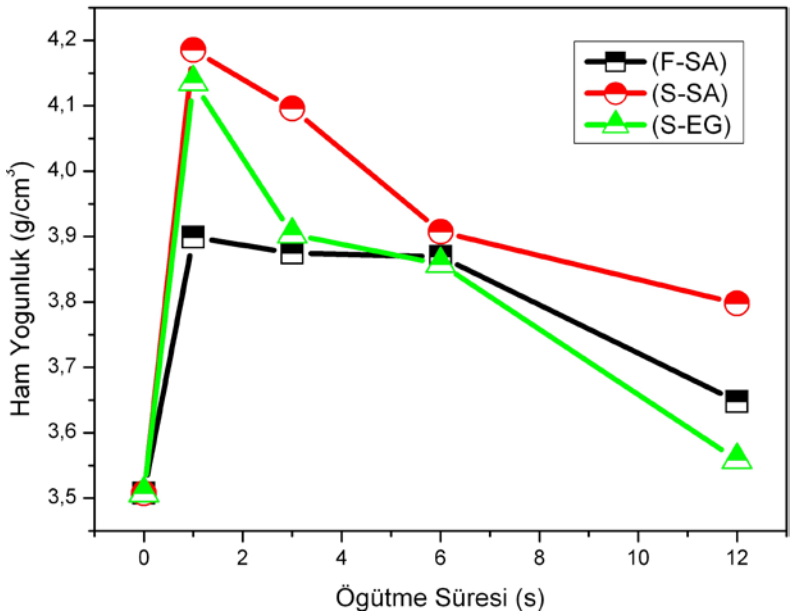
6.1.1.2 Görünür ve ham yoğunluklar

Farklı öğütücü ve katışık ile öğütülen numunelerin görünür yoğunluk değerleri Şekil 6.4'te verilmiştir. Görünür yoğunluklar tüm numunelerde, artan öğütme süresi ile önce artış göstermiştir. Ancak 6 saatten sonra SA ile öğütülmüş numunelerin yoğunluklarında azalma gözlenirken EG ile öğütülmüş numunede artış devam etmektedir. F-SA ve S-SA numunelerinde 6 saatten sonra yoğunluklarda gözlenen azalmanın, partikül boyutların azalması sonucu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.4 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların görünür yoğunluk değerleri.

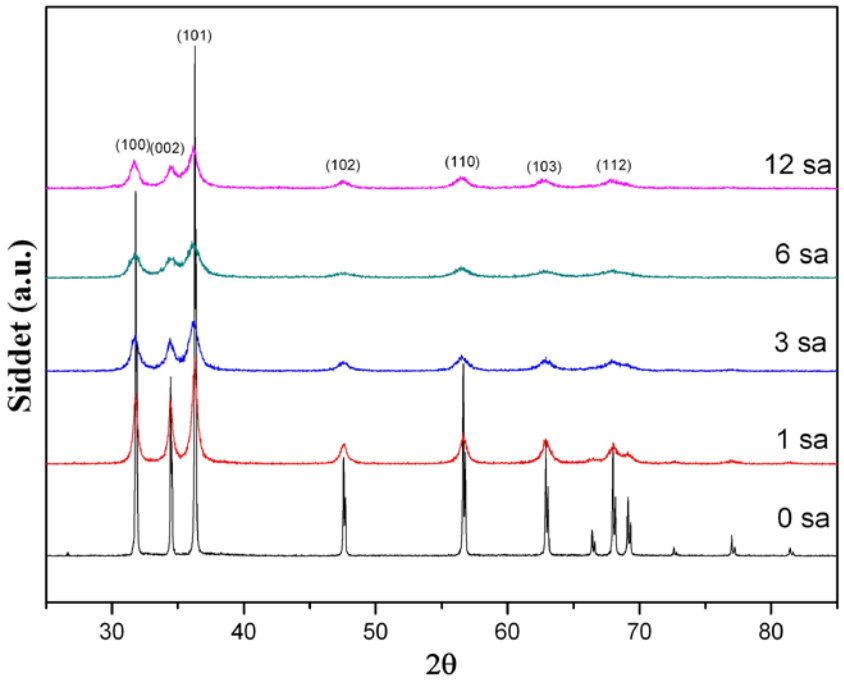
Öğütülmüş numunelerin kompaktlanma davranışları çelik kalıpta tek eksenli pres kullanılarak incelenmiştir. Ağırlıkları ölçülen preslenmiş numunelerin boyutsal karakterizasyonu yapılarak ham yoğunlukları hesaplanmıştır. 1 saat öğütmeden sonra tüm setlerde ham yoğunluklar azalma eğilimi göstermiştir (Şekil 6.5).



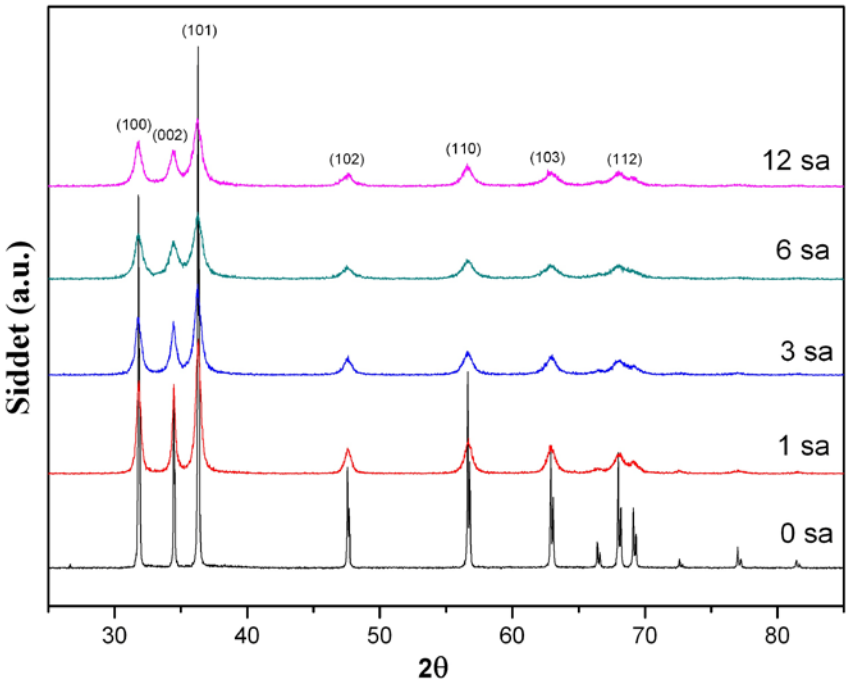
Şekil 6.5 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların ham yoğunluk değerleri.

6.1.1.3 Faz analizleri

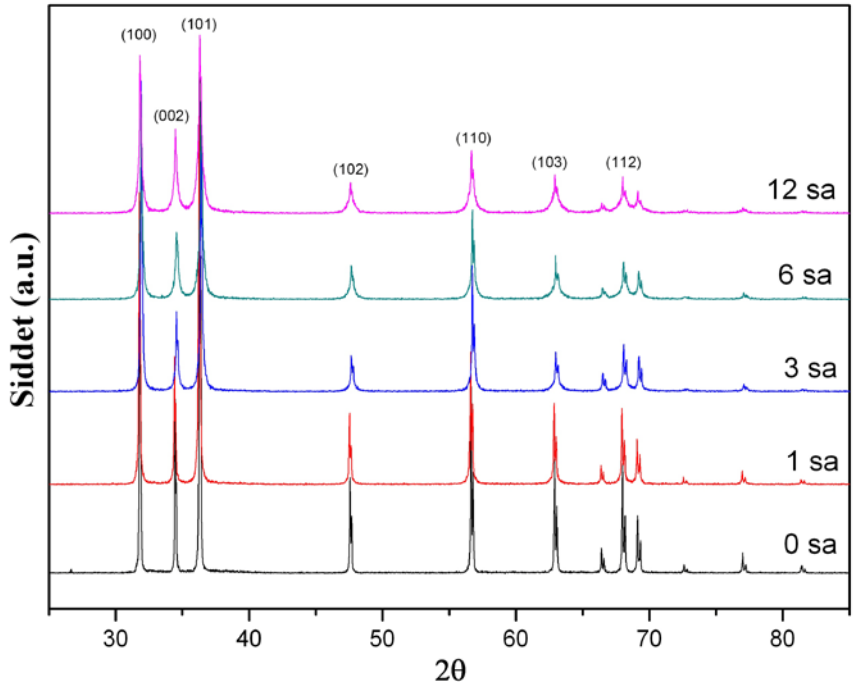
Başlangıç Z2 tozunun XRD paterninden hekzagonal (P63mc) yapıya sahip ZnO olduğu görülmüştür (JCPDS 89-0510). Tüm öğütme setlerinin kendi içinde karşılaştırıldığı XRD paternleri Şekil 6.6'da verilmiştir. Öğütülmüş numunelerde, ZnO dışında başka bir pike rastlanmamıştır. Öğütme süresinin artmasıyla tüm ZnO piklerinde genişleme gözlenmiş ve pik şiddetlerinde azalma olmuştur. Bunun nedeni, öğütme sonucu ZnO tozunda meydana gelen kristalit boyut azalmasıdır.



(a)



(b)



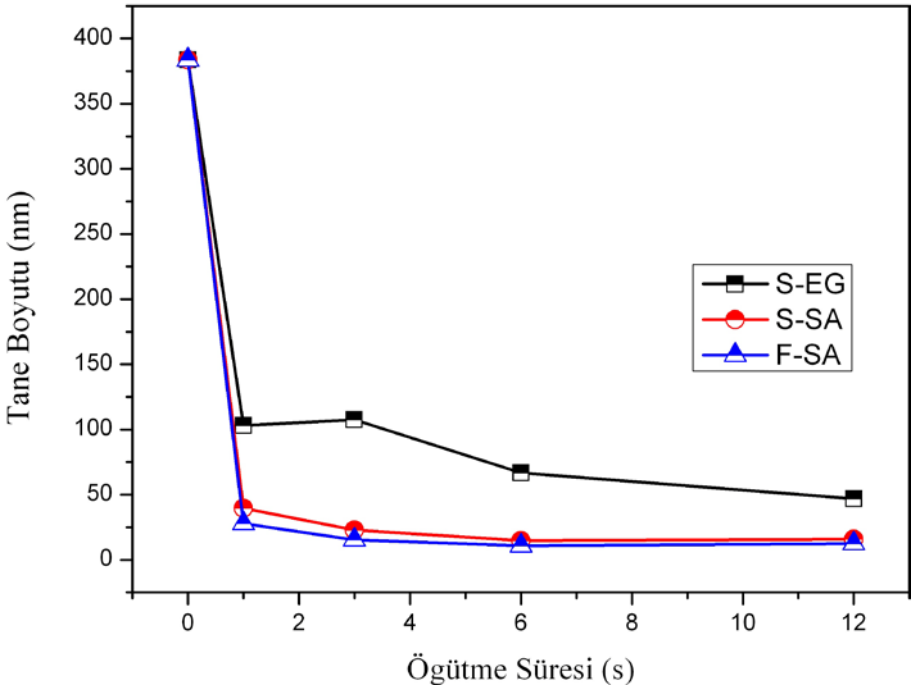
(c)

Şekil 6.6 : (a) F tipi öğütücüde SA, (b) S tipi öğütücüde SA, (c) S tipi öğütücüde EG ile farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların XRD paternleri.

Tozların kristalit boyutu, Topas 3 Bruker AXS (Kern, 2006) programı ile hesaplanmış ve Şekil 6.7'de zamana bağlı olarak kristalit boyutlarındaki değişim verilmiştir. Artan öğütme süresiyle birlikte tüm öğütülmüş numunelerin kristalit boyutunda azalma olmakla birlikte en küçük kristalit boyut 12 saat F tipi öğütücüde öğütülmüş tozda gözlenmiştir. S tipi öğütücüde EG ile öğütülen Z2 tozların kristalit boyutundaki azalmanın daha az olması proses kontrol katışığının etkisi sonucudur. EG yerine SA ile öğütülmüş numunelerin kristalit boyutu 50nm altına inmektedir. Çizelge 6.2'de F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların kristalit boyut değerleri verilmektedir.

Çizelge 6.2 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların kristalit boyutları.

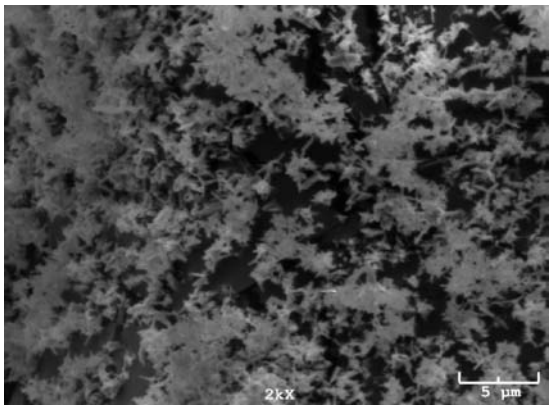
Öğütme süresi (s)	**Kristalit Boyutu (nm)**		
	F-SA	**S-SA**	**S-EG**
0	383,6		
1	27,9	39,7	103
3	15,3	22,9	107,5
12	12,5	15,7	46,8



Şekil 6.7 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların kristalit boyut–öğütme süresi ilişkisi

6.1.1.4 Mikroyapı analizleri

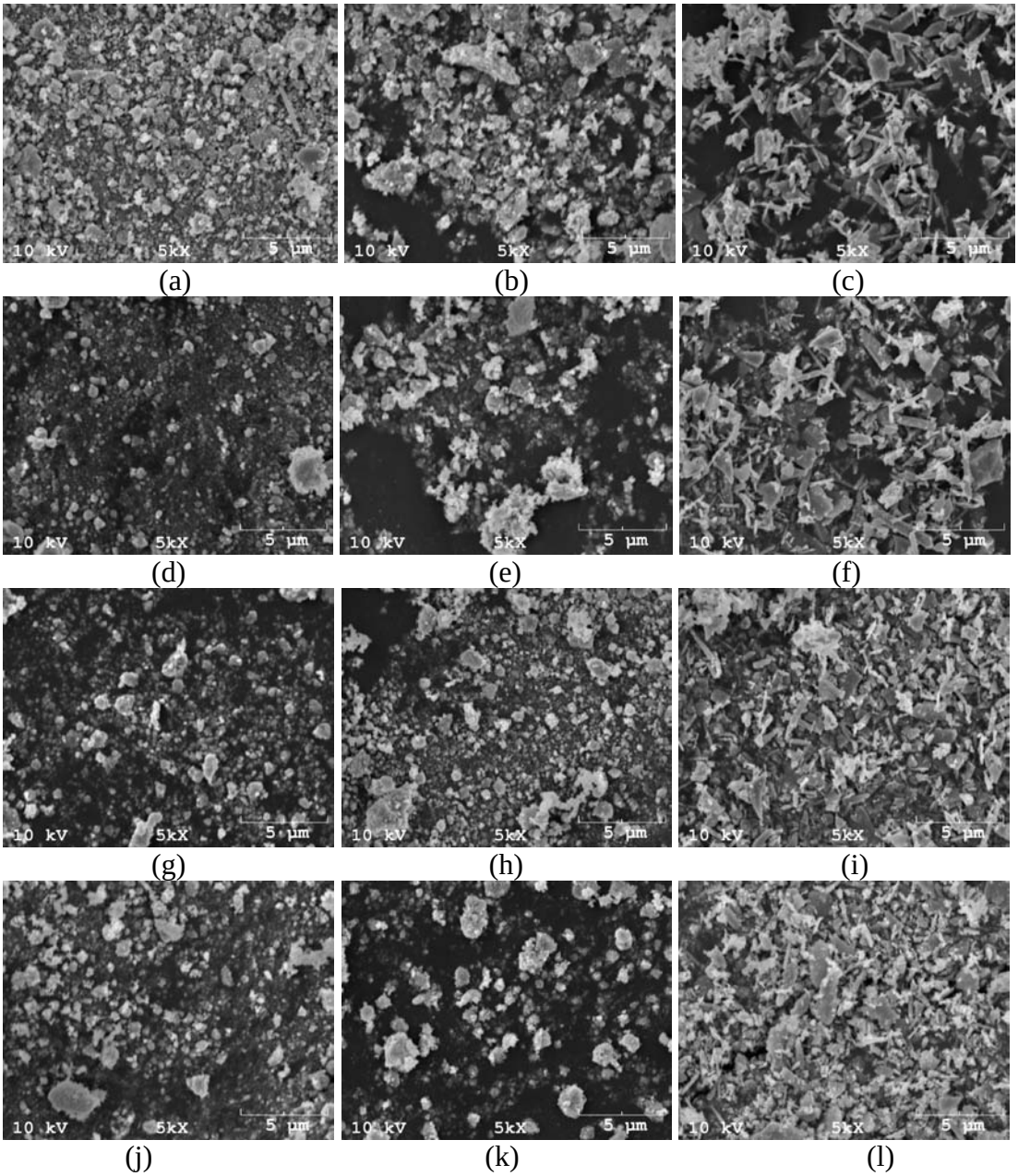
Başlangıç Z2 tozun SEM görüntüsü Şekil 6.8'de görülmekte, öğütülmüş Z2 tozların SEM görüntüleri Şekil 6.9'de verilmektedir. 5kX büyütmede elde edilen görüntülerde artan öğütme süresi ile birlikte tozlarda aglomerasyon eğilimi görülmektedir. Başlangıç Z2 tozunun iğnesel morfolojiye sahip partikülleri, F tipi öğütücüde 1saat öğütmeden sonra küresel yapıya dönmüştür (Şekil 6.9 (a)).



Şekil 6.8 : Başlangıç Z2 tozunun SEM görüntüsü.

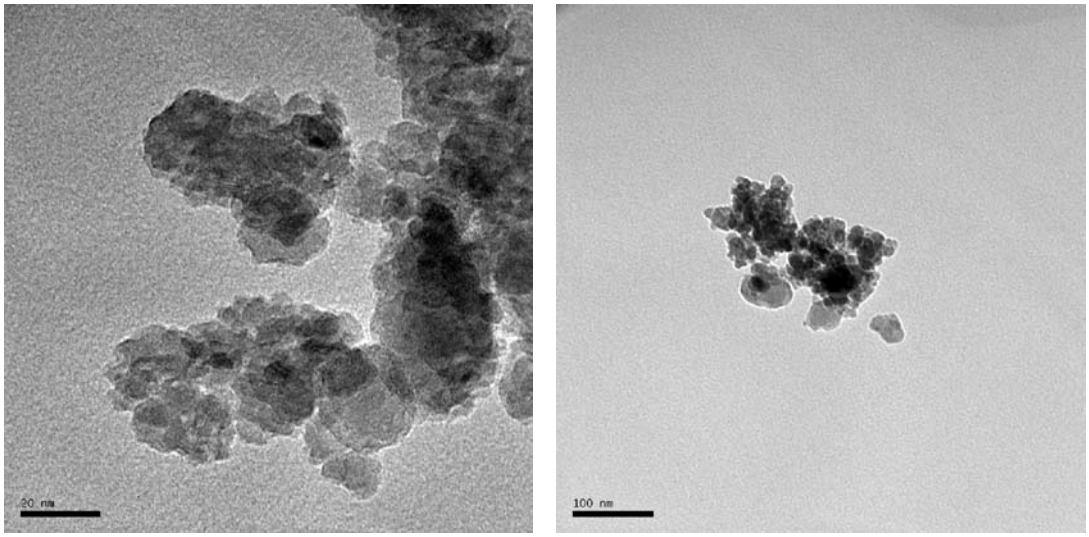
Öğütme süresi arttıkça partikül boyutunda azalma gözlenirken aglomere olan partikül miktarıda Şekil 6.9 (g) ve (j)'de görüldüğü gibi artmıştır. S tipi öğütücüde SA ile öğütülen Z2 tozlarda aynı şekilde 1 saat sonunda iğnesel yapıdan küresele dönmüş ve partikül boyutu azalırken aglomere olan partikül miktarı artmıştır. S tipi öğütücüde

EG ile öğütülen Z2 toz partiküllerin 1 saat sonunda iğnesel yapıyı koruduğu ancak Şekil 6.9 (f)'de 3 saat sonunda karmaşık şekillerin daha yoğun olduğu ve iğnesel yapıların giderek azaldığı görülmektedir. 12 saat öğütülmüş Z2 toz görüntüsünde karmaşık şekilli iri aglomereler yeralmakta ve ince partiküller aglomereler arasına dağılmış şekilde bulunmaktadır.



Şekil 6.9 : (a) F tipi öğütücüde 1 saat SA, (b) S tipi öğütücüde 1 saat SA , (c) S tipi öğütücüde 1 saat EG, (d) F tipi öğütücüde 3 saat SA, (e) S tipi öğütücüde 3 saat SA, (f) S tipi öğütücüde 3 saat EG, (g) F tipi öğütücüde 6 saat SA, (h) S tipi öğütücüde 6 saat SA, (i) S tipi öğütücüde 6 saat EG, (j) F tipi öğütücüde 12 saat SA, (k) S tipi öğütücüde 12 saat SA, (l) S tipi öğütücüde 12 saat EG ile öğütülmüş Z2 tozların SEM görüntüleri.

12 saat F tipi öğütücüde öğütülmüş Z2 tozun HRTEM analizleri yapılmıştır ve görüntüleri Şekil 6.10'da verilmektedir. 20 nm'den küçük tanelerin görülebildiği görüntüler, 12 saat öğütülmüş Z2 tozun nano boyutta olduğunu kanıtlar niteliktedir.



(a) (b)

Şekil 6.10 : (a) ve (b) F tipi öğütücüde 12 saat öğütülmüş Z2 tozu TEM görüntüleri.

6.1.1.5 Yüzey alanı analizleri

Başlangıç ve öğütülmüş Z2 tozların yüzey alanları BET cihazı kullanılarak elde edilmiş ve Çizelge 6.3'te tozların yüzey alanları verilmiştir. Başlangıç Z2 tozunun yüzey alanı 2,86 m^2/g olarak analiz edilmiş, öğütmeler sonucunda tüm numunelerin yüzey alanlarında artış gözlenmiştir. F tipi öğütücüde öğütülmüş Z2 tozların yüzey alanları 1 saatlik öğütme ile 11,88 m^2/g'a çıkmış, 6 saat sonunda azalarak 4,7 m^2/g olarak kaydedilirken, 12 saat sonunda 15,97 m^2/g'a yükselmiştir.

Çizelge 6.3 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların yüzey alanları.

Öğütme süresi (s)	**Yüzey alanı (m^2/g)**		
	F-SA	**S-SA**	**S-EG**
0	2,86		
1	11,88	7,65	3,39
3	10,39	8,88	5,59
6	4,70	9,37	8,20
12	15,97	15,46	12,92

S tipi öğütücüde öğütülen Z2 tozlarda yüzey alanı, öğütme zamanı ile orantılı artmaktadır. SA ile öğütülen tozların yüzey alanları, EG katkısı ile öğütülen tozlara

kıyasla daha fazladır. S tipi öğütücüde 12 saat SA ile öğütülmüş tozun yüzey alanı 15,46 m^2/g, EG ile öğütülmüş olan tozların ise 12,92 m^2/g'dır.

6.1.1.6 Bilye ağırlık kayıpları

Öğütme sisteminde bilye-bilye ve bilye-kap etkileşimi sonucu meydana gelen aşınma miktarı, öğütme öncesi ve sonrası hassas terazide tartılan bilye ağırlıklarından hesaplanmıştır. Öğütmeler sonunda bilye kayıpları karşılaştırılmış ve çizelge 6.4'te verilmiştir.

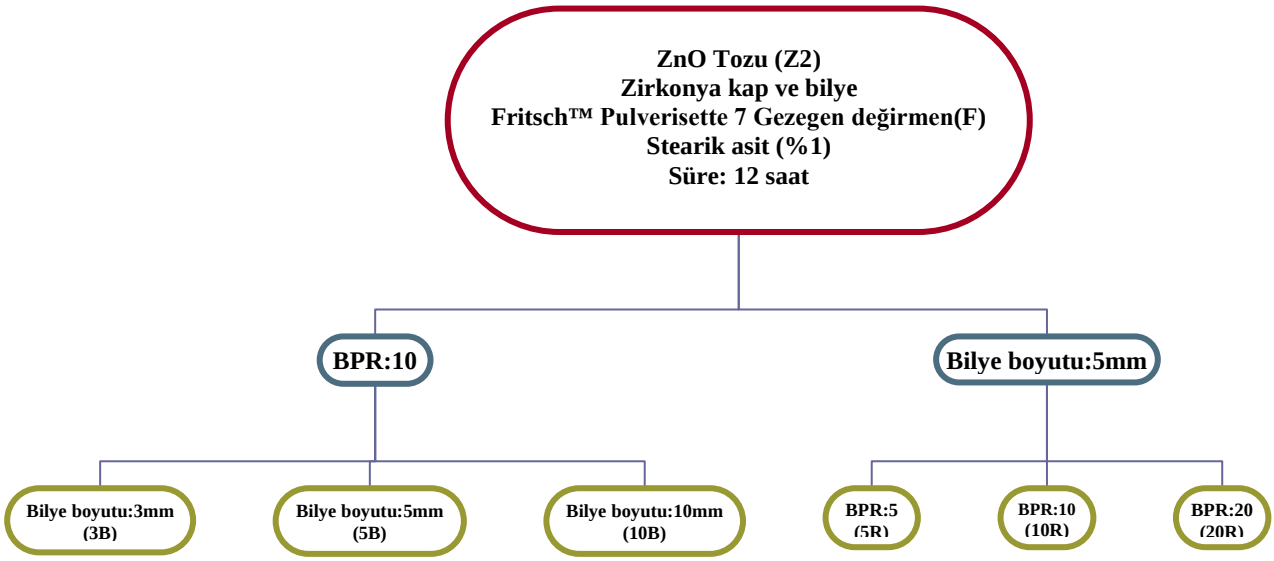
Çizelge 6.4 : F ve S tipi öğütücülerde farklı sürelerde öğütülmüş Z2 tozların bilye ağırlık kayıpları.

Öğütme süresi (s)	**Bilye ağırlık kaybı (%)**		
	F-SA	**S-SA**	**S-EG**
1	0,06	0,01	0,01
3	0,32	0,02	0,01
6	0,76	0,07	0,01
12	0,71	0,09	0,03

Üç deney seti incelendiğinde en az bilye ağırlık kaybı S tipi öğütücüde EG ile öğütülmüş numunelerde, en fazla kayıp ise F tipi öğütücüde tespit edilmiştir.

Öğütülmüş numunede kirlilik olup olmadığını ve/veya kirlilik miktarını öğrenmek adına ICP analizi yapılmıştır. ICP standartlarına uygun numune hazırlamak adına 0,1g ZnO tozu %10 HCl içeren saf suda çözülmüştür. Yapılan ICP analiz sonucunda 12 saat F tipi öğütücüde öğütülmüş numunede ağırlıkça % 4,6 oranında demir (Fe) saptanmıştır.

6.1.2 Çalışma 2

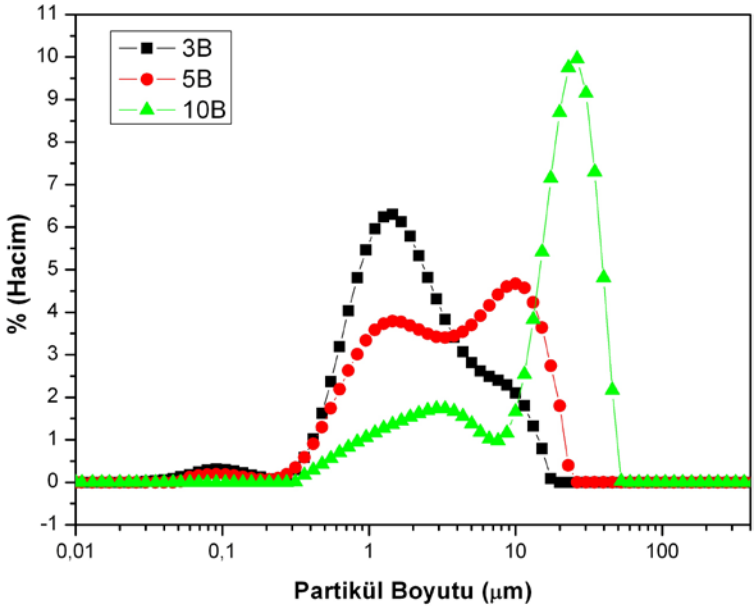


Şekil 6.11 : Çalışma 2'nin şematik gösterimi.

Çalışma 2'de farklı bilye boyutu ve bilye/toz ağırlık oranı üzerine deneyler yapılmıştır. Çelik kap ve bilyelerdeki aşınmadan kaynaklanan kirlenme nedeniyle zirkonya öğütme kabı ve bilyesi kullanılarak öğütmeler yapılmıştır. Başlangıç tozu Z2 tozu olup, kullanılan öğütücü 1000 devir/dakika ile çalışılan Fritsch™ Pulverisette 7 gezegen tipi (F) öğütücüdür. 1.deney setinde 3-5-10 mm çapında yitriya stabilize zirkonya (YSZ) bilyeler kullanılmış, proses kontrol katışığı olarak toz ağırlığının %1'i kadar SA ile katılmıştır. 7g Z2 tozu kullanılarak yapılan öğütmelerde 0,07g SA kullanılmış olup 12 saatlik öğütmeler yapılmıştır. Bilye/toz ağırlık oranı 10:1'dir. Numuneler sırasıyla 3B, 5B ve 10B olarak kodlanmıştır. 2. deneyde ise YSZ bilye boyutu 5mm sabit kalarak bilye/toz ağırlık oranları 5 ve 20 olmak üzere öğütmeler yapıldı. Proses kontrol katışığı olarak yine toz ağırlığının %1'i kadar SA ile katılmıştır. Öğütme süresi 12 saattir. Numuneler 5R, 10R ve 20R olarak kodlanmıştır.

6.1.2.1 Partikül boyut dağılımları

Öğütülen Z2 tozlar etilen glikolle birlikte 15 dakika karıştırıcıda karıştırılmış ve ardından ultrasonik banyoda 5 dakika bekletildikten sonra analizler yapılmıştır. Bilye boyutu arttıkça partikül boyutlarında artma görülmüştür. Şekil 6.12'da partikül boyut dağılımları verilen numunelerde, aglomerelerin varlığı nedeniyle ortalama partikül boyutların arttığı gözlenmiştir.



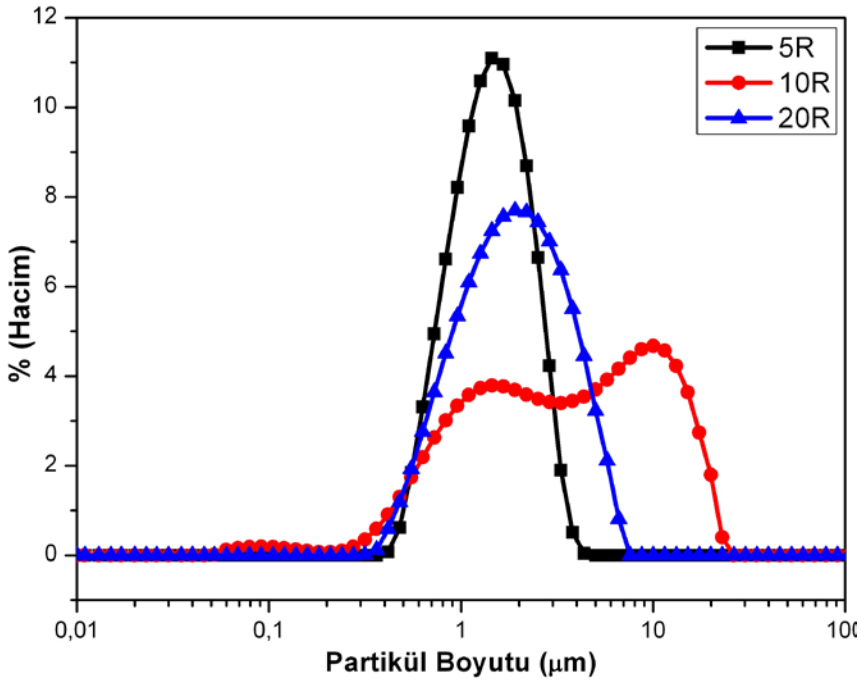
Şekil 6.12 : Farklı bilye boyutu kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların partikül boyut dağılımları.

Numunelerin d(0,1) değerleri incelendiğinde 3B'nin 0,6 µm ile en düşük partikül boyutuna sahip olduğu, 5B'nin 0,7 µm ve 10B'nin ise 1,8 µm boyutlarında partiküller içerdiği görülmüştür.

Çizelge 6.5 : Farklı bilye boyutu kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların partikül boyutları.

Numune	**d(0.1) (µm)**	**d(0.5) (µm)**	**d(0.9) (µm)**	**Ortalama (µm)**
3B	0,67	1,87	7,93	3,15
5B	0,78	3,78	14,43	5,89
10B	1,86	20,60	37,41	20,00

Şekil 6.13'te farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların partikül boyut dağılımları görülmektedir.



Şekil 6.13 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların partikül boyut dağılımları.

Çizelge 6.6'da verilen farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların partikül boyut değerlerine bakıldığında 5R numunesinin d(0.1) değeri 0,81µm, 10R'nin 0,78 µm iken 20R numunesinin ise 0,83 µm'dir. 10R'de aglomerelerin varlığı partikül boyut dağılımlarından net bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 6.6 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların partikül boyutları.

Numune	**d(0.1) (µm)**	**d(0.5) (µm)**	**d(0.9) (µm)**	**Ortalama (µm)**
5R	0,81	1,52	1,68	1,65
10R	0,78	3,78	14,43	5,89
20R	0,83	2,14	4,32	2,38

6.1.2.2 Görünür yoğunluklar

Arnold yoğunluk ölçme setiyle ölçülen yoğunluk değerleri Çizelge 6.7'da görülmektedir. Farklı bilye boyutu kullanılan öğütmelerde küçük boyutlu bilyelerin öğütmede daha etkili olduğu görünür yoğunluk ölçümlerinden gözlenmektedir. Başlangıç Z2 tozun görünür yoğunluğu 0,44 g/cm^3 iken 3 mm çaplı bilyeler ile öğütülmüş tozun yoğunluğu 0,93 g/cm^3 değerine çıkmış, 10 mm çapa sahip bilyeler kullanıldığında ise 1,16 g/cm^3 değerine ulaşmıştır. Görünür yoğunluk değerleri

arasında büyük farklar olmasa da bilye boyutları karşılaştırıldığında bilye boyutu azaldıkça yoğunluklarda azalma eğilimi gözlenmiştir.

Çizelge 6.7 : Farklı bilye boyutu kullanılarak 12 saat öğütülmüş Z2 tozların görünür yoğunluk değerleri.

Numune	Başlangıç	3B	5B	10B
Görünür yoğunluklar (g/cm^3)	0,44	0,93	1,10	1,16

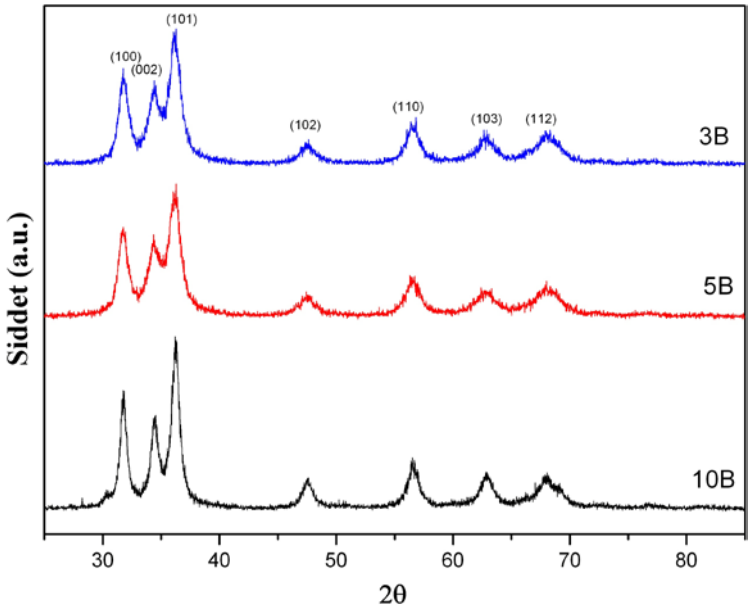
Farklı bilye/toz ağırlık oranları kullanıldığında elde edilen tozların görünür yoğunlukları Çizelge 6.8'de verilmektedir. Görünür yoğunluklar birbirine yakın değerlerde olup, 10R numunesinde 1.10 g/cm^3, 20R'de 1,08 g/cm^3 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.8 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak 12 saat öğütülmüş Z2 tozların görünür yoğunluk değerleri.

Numune	Başlangıç	5R	10R	20R
Görünür yoğunluklar (g/cm^3)	0,44	1,10	1,10	1,08

6.1.2.3 Faz analizleri

Farklı bilye boyutları ve farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 toz numunelerin X-ışını analiz sonuçları Şekil 6.14 ve Şekil 6.15' de verilmektedir. Her iki sistemde de ZnO dışında bir pike rastlanmamıştır. Şekil 6.13'de farklı bilye boyutları ile yapılan öğütme sonuçları karşılaştırılmış, 3 mm ve 5 mm çapındaki bilyeler ile öğütülmüş tozlardaki pik genişlemeleri ve şiddet azalmalarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. 10 mm'lik bilyeler kullanıldığında piklerdeki genişleme ve şiddetteki azalma diğerlerine göre daha az olmuştur. Büyük boyutlu bilyeler arasında kalan tozların öğütülmesi küçük boyutlu bilyelerle yapılan öğütmeye göre daha yavaş gerçekleşmekte ve bilye boyutu arttıkça bilyelerin dönme yörüngesi dışında kalan tozların öğütülmesi daha zor olmaktadır.



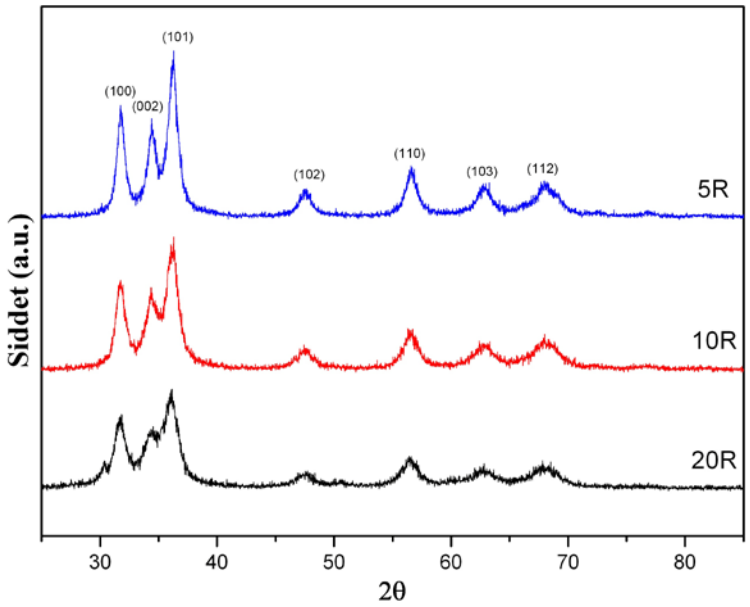
Şekil 6.14 : Farklı bilye boyutları kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların XRD paternleri.

Topas 3 Bruker AXS (Kern, 2006) programı ile hesaplanan kristalit boyutları Çizelge 6.9'de verilmektedir. 10 mm'lik bilyelerle öğütülen tozların kristalit boyutu 14 nm iken 5 mm'lik bilye ile öğütülen tozunki 9,8 nm civarında hesaplanmıştır.

Çizelge 6.9 : Farklı bilye boyutları kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların kristalit boyutları.

Numune	**Başlangıç**	**3B**	**5B**	**10B**
Kristalit Boyut (nm)	332,6	9,8	9,8	14,0

Şekil 6.15'de farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak yapılan öğütme sonuçları karşılaştırılmıştır. Bilye/toz ağırlık oranı arttıkça piklerde genişleme ve pik şiddetinde azalma görülmüştür.



Şekil 6.15 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların XRD paternleri.

Piklerde meydana gelen genişleme kristalit boyut azalmasının sonucu olmakla birlikte öğütülen tozların kristalit boyutları Çizelge 6.10'da görülmektedir. Bilye/toz ağırlık oranı arttıkça kristalit boyut azalmış, bilye/toz ağırlık oranı 20 olan numunenin kristalit boyutu 7,5 nm olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 6.10 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların kristalit boyutları.

Numune	**Başlangıç**	**5R**	**10R**	**20R**
Kristalit Boyut (nm)	332,6	12,2	9,8	7,5

6.1.2.4 Yüzey alanı analizleri

Farklı bilye boyutları kullanılarak yapılan öğütmeler sonucunda 12 saatlik öğütme sonucu tüm numunelerin yüzey alanı artmıştır. Çizelge 6.11'da verilen yüzey alanları incelendiğinde 3mm'lik bilyelerin kullanıldığı 3B numunesinin yüzey alanının diğer bilye boyutları ile öğütülen numunelerden fazla olduğu görülmüş ve öğütmede kullanılan bilye boyutu arttıkça yüzey alanının azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 6.11 : Farklı bilye boyutları kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların yüzey alanları.

Numune	**Başlangıç**	**3B**	**5B**	**10B**
Yüzey Alanı (m^2/g)	2,86	11,25	7,16	6,93

Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülen numunelerin yüzey alanları Çizelge 6.12'de verilmiştir. Öğütme etkisiyle artan yüzey alanları karşılaştırıldığında artan bilye/toz ağırlık oranı ile yüzey alanlarının azaldığı görülmüştür. Bunun, bilye/toz ağırlık oranının artmasıyla incelen tozlarda aglomerasyonun meydana gelmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 6.12 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların yüzey alanları.

Numune	**Başlangıç**	**5R**	**10R**	**20R**
Yüzey Alanı (m^2/g)	2,86	12,44	7,16	4,10

6.1.2.5 Bilye ağırlık kayıpları

Farklı bilye boyutları ile yapılan öğütmeler öncesi ve sonrası tartılan bilye ağırlıklarından hesaplanan yüzdeler Çizelge 6.13'de verilmiştir. Artan bilye boyutu ile bilye ağırlık kayıplarında artış görülmektedir.

Çizelge 6.13 : Farklı bilye boyutları kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların bilye ağırlık kayıpları.

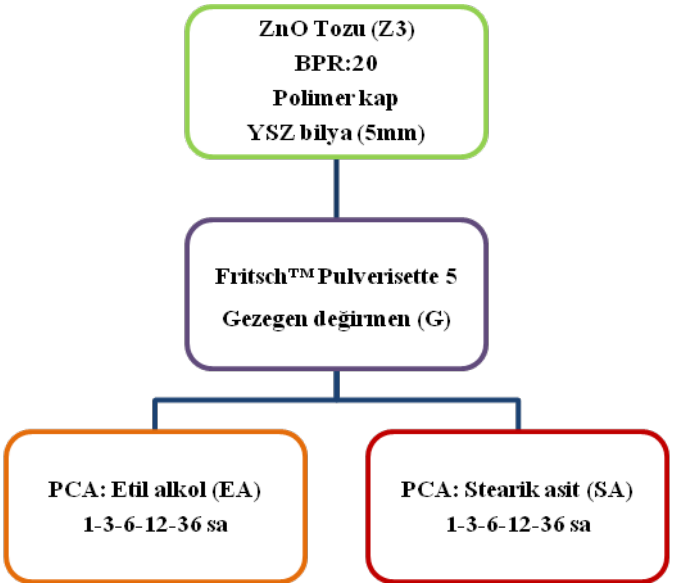
Numune	**3B**	**5B**	**10B**
Bilye ağırlık kaybı (%)	0,21	0,45	0,58

Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak yapılan öğütmeler sonucu hesaplanan bilye ağırlık kayıpları Çizelge 6.14'te görülmektedir. Bilye/toz ağırlık oranı arttıkça çarpışan bilye sayısı artmış ve bunun sonucunda bilye ağırlık kayıpları da artmıştır.

Çizelge 6.14 : Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak öğütülmüş Z2 tozların bilye ağırlık kayıpları.

Numune	**5R**	**10R**	**20R**
Bilye ağırlık kaybı (%)	0,32	0,45	0,85

6.1.3 Çalışma 3



Şekil 6.16 : Çalışma 3'ün şematik gösterimi.

Deneyde Fritsch Pulverisette 5 marka düzlemsel bilyeli değirmen kullanılmıştır. Öğütme kabı olarak polimer kap ve öğütücü bilyeler olarak 5mm çapında yitriya stabilize zirkonya (YSZ) bilyeler kullanılmıştır. İki adet deney seti hazırlanmış olup farklı olan parametre, proses kontrol katışığı (PCA)'dır. Birinci sette 3g Z3 tozuna (toz ağırlığının %1'i kadar) 0,03g stearik asit (SA), ikinci sette ise 3g Z3 tozuna 16 ml etil alkol (EA) katılarak öğütmeler yapılmıştır. Öğütme süreleri 1-3-6-12-36 saat olup bilye/toz ağırlık oranı 20:1'dir. Merck (%99.0 saflıkta) marka ZnO (Z3) başlangıç tozunun ortalama partikül boyutu 2 µm civarında ve yüzey alanı 5,23 m2/g'dır.

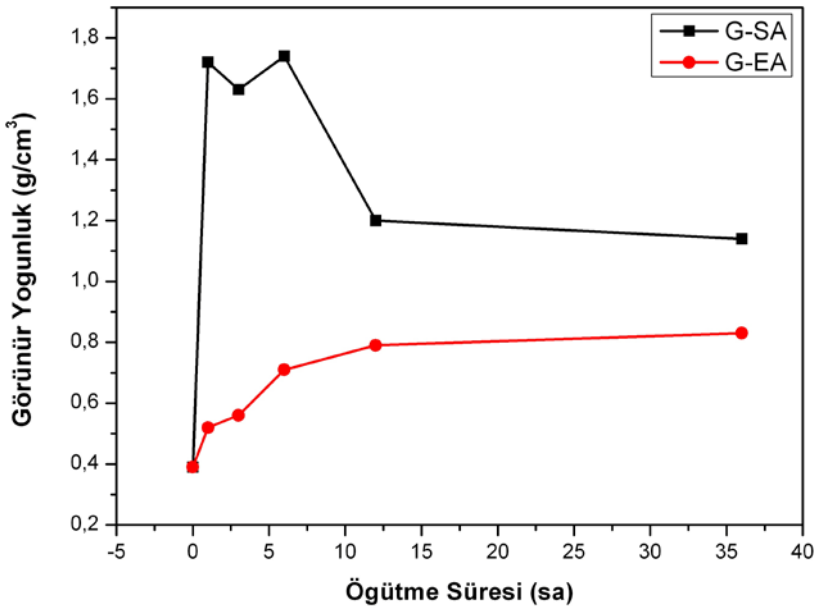
6.1.3.1 Görünür yoğunluklar

Yapılan öğütmelerin ardından Çizelge 6.15'da iki deney setinin görünür yoğunluk değerleri verilmiştir. SA ile öğütülmüş Z3 tozlarının yoğunlukları, EA ile öğütülmüş toz yoğunluk değerlerine göre yüksek olmakla birlikte bu yoğunluklarda artan öğütme süresi ile önce artış görülmüş daha sonra bir azalma eğilimi gözlenmiştir. Görünür yoğunluk, tozun paketlenme davranışını göstermektedir. Öğütme etkisiyle partikül boyut dağılımının geniş olması yoğunluğun artmasına neden olurken, artan süreyle partikül boyutlarındaki azalma, yoğunlukların azalmasını beraberinde getirmiştir. EA ile öğütülmüş numunelerde yoğunluğun artış göstermesinin nedeni

öğütmenin yavaş gerçekleşmesine ve öğütme etkisiyle oluşan aglomerelere bağlanmıştır. Şekil 6.17'de görünür yoğunluk- zaman grafiği verilmiştir.

Çizelge 6.15 : SA ve EA ile öğütülmüş Z3 tozların görünür yoğunlukları.

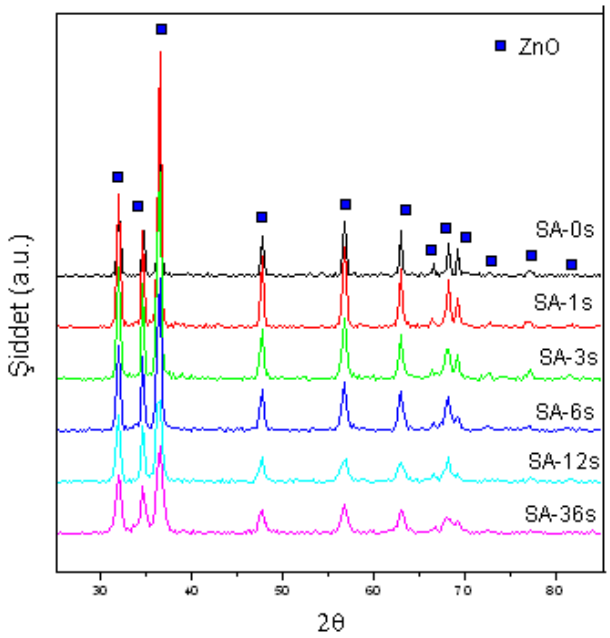
Öğütme süresi (saat)	**Görünür Yoğunluk(g/cm^3) G-SA**	**Görünür Yoğunluk(g/cm^3) G-EA**
0	0,39	0,39
1	1,72	0,52
3	1,63	0,56
6	1,74	0,71
12	1,20	0,79
36	1,14	0,83



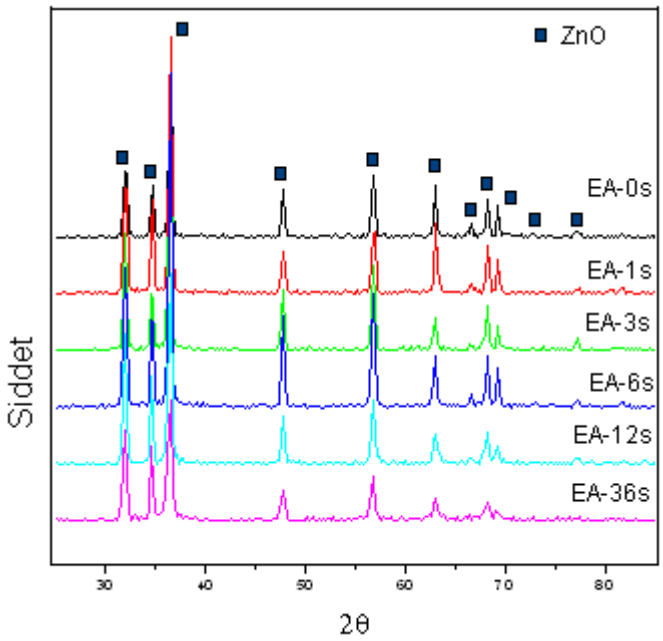
Şekil 6.17 : Gezegen değirmende SA ve EA ile öğütülmüş Z3 tozların görünür yoğunluk-zaman grafiği.

6.1.3.2 Faz analizleri

Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'de öğütülmüş Z3 tozlarının XRD paternleri görülmektedir. Başlangıç tozun XRD paternleri incelendiğinde hekzagonal sıkı paket yapıya sahip ZnO tozu olduğu tespit edilmiştir (JCPDS 70-8070). Her iki setin XRD paternlerinde ZnO dışında bir pike rastlanmamıştır. Piklerde meydana gelen genişleme, öğütme sonucu oluşan kristalit boyut azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.18 : Farklı sürelerde SA ile öğütülmüş Z3 tozunun XRD paternleri.



Şekil 6.19 : Farklı sürelerde EA ile öğütülmüş Z3 tozunun XRD paternleri.

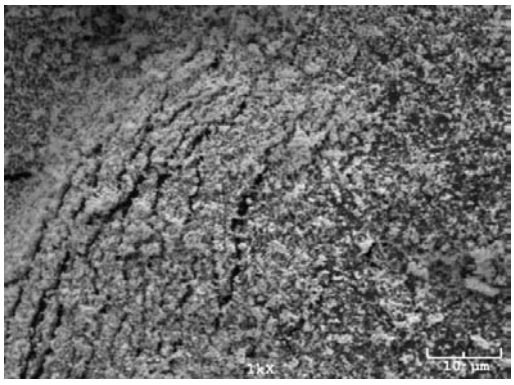
SA ile öğütülmüş tozun piklerindeki genişleme, EA ile öğütülen numunelere göre daha fazladır. Genişlemenin kristalit boyutun azalmasıyla ilgili olduğunu Topas 3 Bruker AXS programı ile hesaplanan kristalit boyutlar da desteklemektedir. Kristalit boyut değerleri Çizelge 6.16'de verilmiştir. Her iki set için en düşük kristalit boyutlara 36 saat öğütülmüş numunelerde rastlanmış olup SA ile öğütülmüş numunenin kristalit boyutu 19 nm civarında iken EA ile öğütülmüş numunede kristalit boyut 42 nm'lerde hesaplanmıştır.

Çizelge 6.16 : SA ve EA ile öğütülmüş Z3 tozların kristalit boyutları.

Öğütme Süresi (sa)	**Kristalit Boyut (nm) G-SA**	**Kristalit Boyut (nm) G-EA**
0	111,6	
1	85,1	103,5
3	47,0	124,1
6	43,1	106,7
12	24,7	81,7
36	19,2	42,5

6.1.3.3 Mikroyapı analizleri

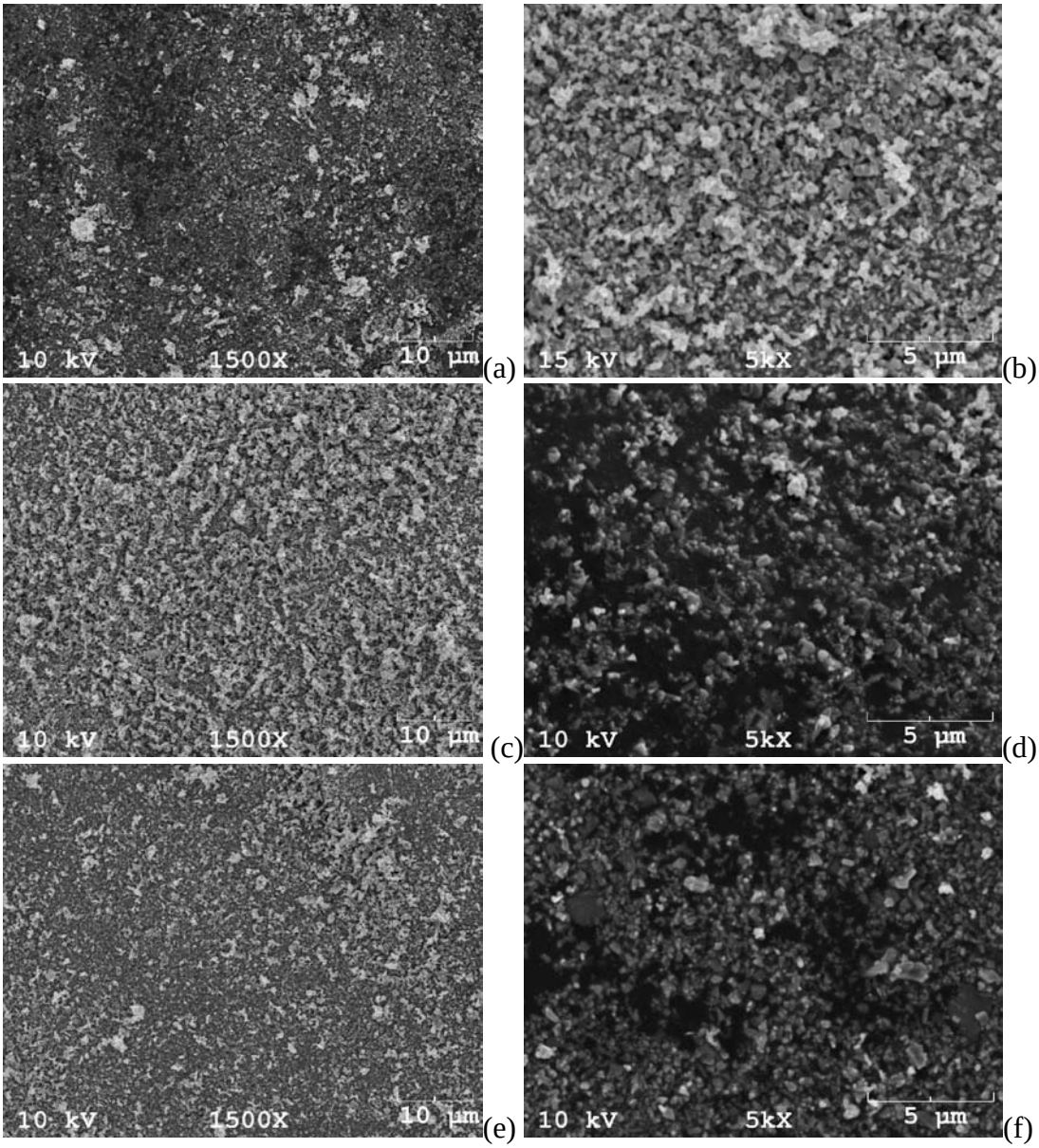
Başlangıç Z3 tozunun SEM görüntüsü Şekil 6.20'da görülmektedir. Küresel morfolojiye sahip ZnO tozların ortalama partikül boyutları, partikül boyut ölçme cihazında 2 µm olarak ölçülmüştür.



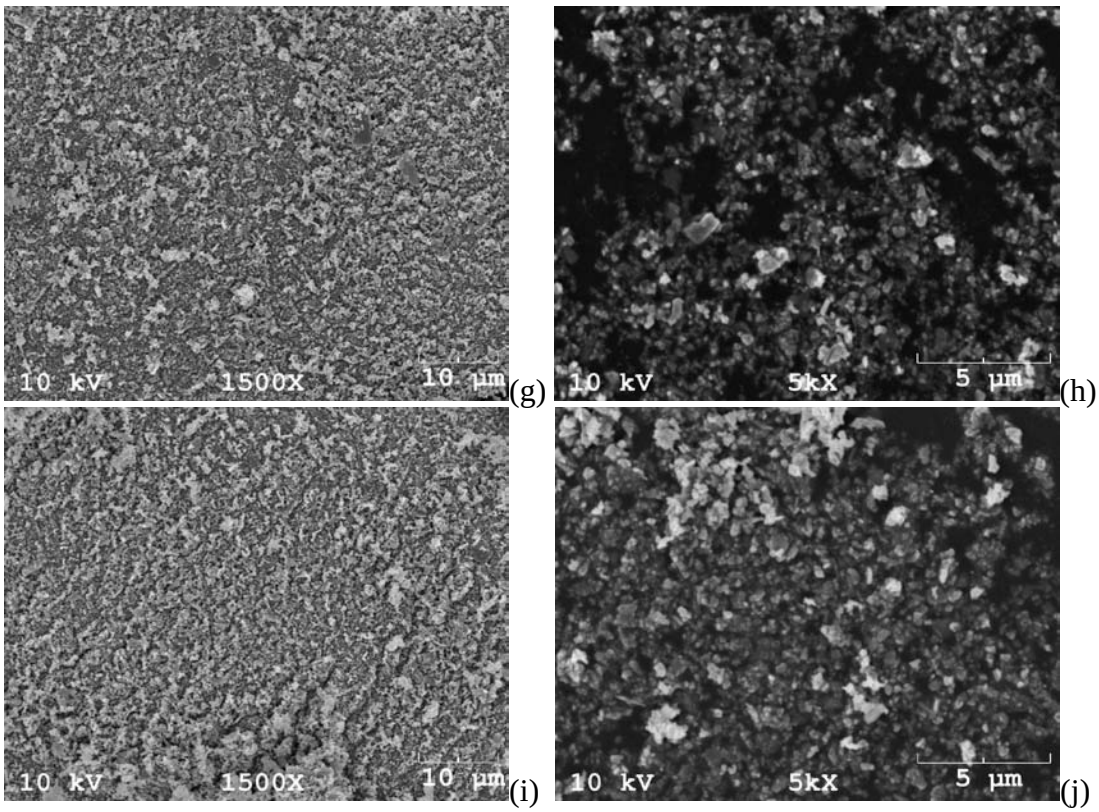
Şekil 6.20 : Başlangıç ZnO (Z3) tozunun SEM görüntüsü

Farklı sürelerde EA ve SA ile öğütülmüş Z3 tozların SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.21 ve Şekil 6.22'de verilmiştir. Şekil 6.21 (b), (d), (f)'de EA ile öğütülmüş Z3 tozların artan öğütme süresi ile birlikte partikül boyutlarında azalma görülebilmektedir. Şekil 6.21 (h), (j)'de ise 12 ve 36 saatlik öğütmelerde partiküllerin

incelmesiyle aglomere partiküllerin yoğunluğunda artış gözlenmektedir. SEM görüntüleri görünür yoğunluk değerlerindeki artışı desteklemektedir.

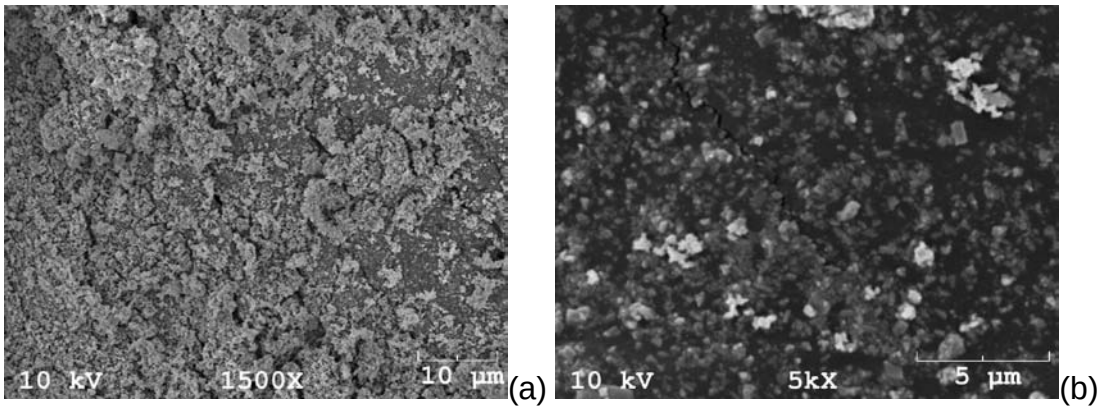


Şekil 6.21 : (a,b) EA ile 1sa öğütülmüş Z3, (c,d) EA ile 3sa öğütülmüş, (e,f) EA ile 6sa öğütülmüş, (g,h) EA ile 12sa öğütülmüş, (i,j) EA ile 36sa öğütülmüş Z3 tozunun SEM görüntüleri.

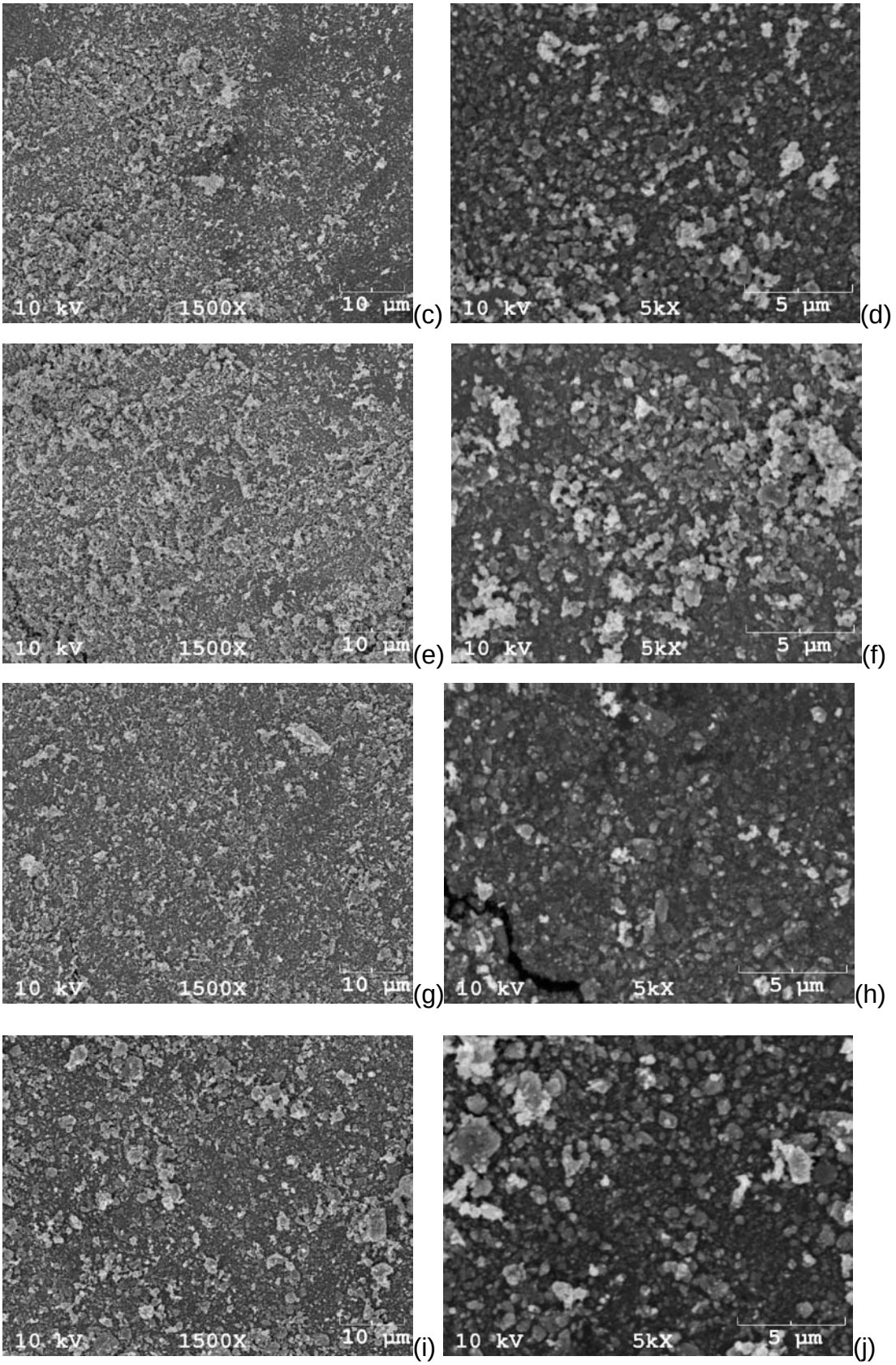


Şekil 6.21 : (devam) (a,b) EA ile 1sa öğütülmüş Z3, (c,d) EA ile 3sa öğütülmüş, (e,f) EA ile 6sa öğütülmüş, (g,h) EA ile 12sa öğütülmüş, (i,j) EA ile 36sa öğütülmüş Z3 tozunun SEM görüntüleri.

SA ile 12 saat öğütülmüş Z3 tozun ince boyutlarda olduğu Şekil 6.22 (h)'de görülmektedir. Aynı zamanda, Şekil 6.22 (j)'de yeralan SA ile 36 saat öğütülmüş toz numunenin SEM görüntüsünde incelen partiküllerin yanında iri aglomerelere rastlanmıştır.



Şekil 6.22 : (a,b) SA ile 1sa öğütülmüş Z3, (c,d) SA ile 3sa öğütülmüş, (e,f) SA ile 6sa öğütülmüş, (g,h) SA ile 12sa öğütülmüş, (i,j) SA ile 36sa öğütülmüş Z3 tozunun SEM görüntüleri.



Şekil 6.22 : (devam) (a,b) SA ile 1sa öğütülmüş Z3, (c,d) SA ile 3sa öğütülmüş, (e,f) SA ile 6sa öğütülmüş, (g,h) SA ile 12sa öğütülmüş, (i,j) SA ile 36sa öğütülmüş Z3 tozunun SEM görüntüleri.

6.1.3.4 Bilye ağırlık kayıpları

Öğütmeler sonunda tartılan bilye ve kaplarda hesaplanan ağırlık kaybının nedeni, öğütme sırasında bilye-bilye etkileşimi sonucu oluşan aşınmadır. 36 saat öğütülmüş Z3 tozlarda, SA ile öğütmede bilye ağırlık kaybı % 0,007 iken EA ile öğütme sonunda hesaplanan bilye ağırlık kaybı % 0,003'tür. Bilye ağırlık kayıpları az olmuş ve iki deney sistemi arasında belirgin bir fark görülmemiştir.

6.1.4 Çalışma sonuçları

6.1.4.1 Çalışma 1

Partikül boyut analizlerinde tespit edilen nispeten büyük partiküllerin, analiz sırasında dağıtılamayan aglomereler olduğu SEM görüntülerinde net bir şekilde görülmekte; F ve S tipi öğütücülerde SA ile öğütülmüş numunelerin partiküllerinde meydana gelen incelme yine bu görüntülerde göze çarpmaktadır. SEM görüntülerinden başlangıç Z2 tozunun iğnesel yapıda olduğu, SA ile yapılan öğütmelerle numune morfolojisinin küresele döndüğü anlaşılmaktadır. S-EG numunelerinde ise iğnesel morfoloji 3 saat sonuna kadar korunmuştur. BET analizlerinde başlangıç Z2 tozu yüzey alanı 2.86 m^2/g iken F ve S tipi öğütücülerde SA katkısı ile 12 saat öğütülmüş numunelerin yüzey alanları 15 m^2/g civarında ölçülmüştür. Partikül boyutların azalmasına bağlı olarak yüzey alanlarında artış meydana gelmiş ve paketlenme davranışı değişen tozların görünür yoğunluklarında azalma gözlenmiştir. HR-TEM gözlemlerinde 12 saat F tipi öğütücüde öğütülmüş tozların 20nm altı taneler içerdiği tespit edilmiştir. XRD analizi ile tüm numune piklerinde artan öğütme süresi ile birlikte genişleme ve şiddetlerinde azalma tespit edilmiştir. Bu genişleme, kristalit boyut azalmasının sonucu olup hesaplanan kristalit boyutları SA ile öğütülen numunelerde 12 saat sonunda 20 nm altında iken S-EG numunelerinde 50 nm mertebelerindedir. Kuru öğütme daha etkili olduğundan EG ile öğütülen numunelere oranla SA ile üretilen toz partiküllerinde incelme daha belirgindir. Aynı şekilde, bilye ağırlık kayıplarına bakıldığında en fazla kaybın F tipi öğütücüde ve 12 saatlik öğütmede meydana geldiği görülmüş ve ICP analiz sonuçlarında bu numunede % 4,6 oranında Fe tespit edilmiştir.

6.1.4.2 Çalışma 2

Çelik kap ve bilyelerden kaynaklı kirlenmenin engellenmesi için kullanılan zirkonya kap ve bilye kullanılarak yapılan öğütmelerde bilye boyutu ve bilye/toz ağırlık oranının etkisi incelenmiştir. Partikül boyut analizlerinde bilye boyutu düştükçe partikül boyutlarında azalma gözlenmiştir ancak analiz sırasında topaklanmalar nedeniyle ortalama partikül boyutların yüksek çıktığı düşünülmektedir. Bilye boyutu küçüldükçe görünür yoğunluklardaki azalma yine partikül boyut azalmasının sonucu olup ölçülen partikül boyutları desteklemektedir. Benzer olarak BET analizinden elde edilen veriler küçük boyutlu bilye ile öğütülen 3B numunesinin en yüksek yüzey alanına sahip olduğu göstermektedir.

Partikül boyut analiz sonuçlarında en düşük partikül boyutu 5R'de görülmekle birlikte boyut değerleri birbirine yakındır. Özellikle 10R kodlu numunede aglomerelerin varlığı net görülmektedir. Bilye/toz ağırlık oranı arttığında görünür yoğunluk değerleri gözle görülür bir şekilde değişmemektedir. Farklı bilye/toz ağırlık oranı kullanılarak elde edilen numunelerde yüzey alanı en büyük olan BPR değeri 5 olan numunedir ve BPR arttıkça yüzey alanlarında düşüş gözlenmiştir. Diğer yandan hesaplanan kristalit boyutları, BPR oranı arttıkça azalma eğilimi göstermektedir.

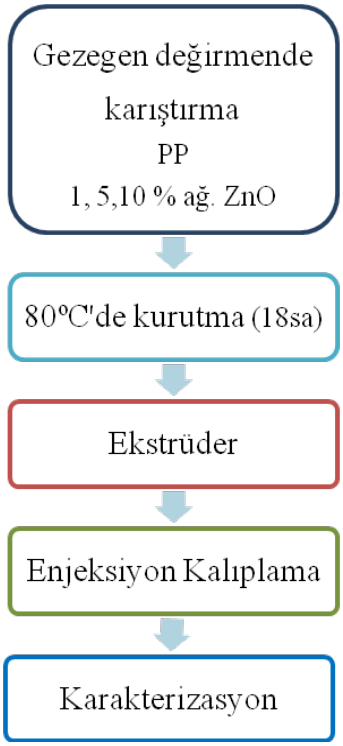
6.1.4.3 Çalışma 3

Polimer kapta yapılan öğütmelerde G-SA numunelerinin görünür yoğunlukları artan öğütme süresi ile birlikte önce bir artma sonra ise bir azalma gösterirken, G-EA örneklerinde artış kaydedilmiştir. G-SA tozlarında görülen bu artışın nedeni öğütme sırasında partiküllerin incelmesi ile meydana gelen aglomerasyon eğilimi olup SEM görüntülerinde 12 sa ve 36 sa öğütülmüş numunelerde aglomereler gözlenmiştir. G-EA yoğunluk değerlerindeki artış ise PCA katışığı etkisiyle G-SA tozlarına göre daha yavaş gerçekleşen öğütmeye bağlanmıştır. XRD analizlerinde ZnO dışında bir pike rastlanmamıştır ve artan süreyle piklerde genişleme meydana gelmesi kristalit boyutların azalmasıyla ilişkilidir. En düşük kristalit boyut 19 nm civarında olup 36 saat SA katkısı ile öğütülmüş numuneye aittir. Bu çalışmanın diğer çalışmalara kıyasla bilye ağırlık kayıpları çok az olduğundan bilye aşınmasından kaynaklı kirlenme en düşük seviyededir.

6.2 ZnO-PP Kompozit Üretimi

Farklı öğütme koşulları oluşturularak öğütülen ZnO tozlardan hareketle polimer kompozit üretimi çalışmaları yapılmştır. Yapılan öğütmeler sonunda elde edilen ZnO tozların karakterizasyonu sonucu çalışma 1'de üretilen ve nanopartiküllerin oluşumu gözlenen 12hF-SA kodlu numunenin, polimer kompozit üretiminde kullanılmasına karar verilmiştir. Şekil 6.21'de ZnO-PP kompozit üretim akış şeması görülmektedir.

ZnO katkılı PP kompozit eldesi için polimer ve toz karışımları hazırlanmış, ardından bu karışımlar ekstrüdere beslenerek homojen dağılımın sağlanması amaçlanmıştır. Ekstrüderden elde edilen besleme stokları enjeksiyon kalıplama cihazına alınarak son ürün eldesi sağlanmış olup numunelerin karakterizasyonu yapılmıştır.



Şekil 6.23 : ZnO-PP kompozit üretim akış şeması.

6.2.1 ZnO-PP karışımının hazırlanması

İnce partiküllü toz ve PP'nin direk ekstrüdere beslenmesi, tozun besleme kovanı veya yatak yoluna yapışması ve etkili karışmanın sağlanamaması gibi sorunlar yaratabilmektedir. Bu sebeple öncelikle, toz ile polimerin karıştırılması ve tozun polimer yüzeyine yedirilmesi amaçlanmıştır.

ZnO-PP karışımı, Fritsch Pulverisette 5 marka gezegen tipi öğütücü (G) ile yapılmış olup kullanılan kaplar polimer esaslıdır. Kullanılan bilyeler ise zirkonya bilye

olmakla birlikte çapları 5mm ve 10 mm'dir. Şekil 6.24'te öğütme kabı, öğütücü bilyeler (10mm) ve kullanılan PP görülmektedir.



(a) (b) (c)

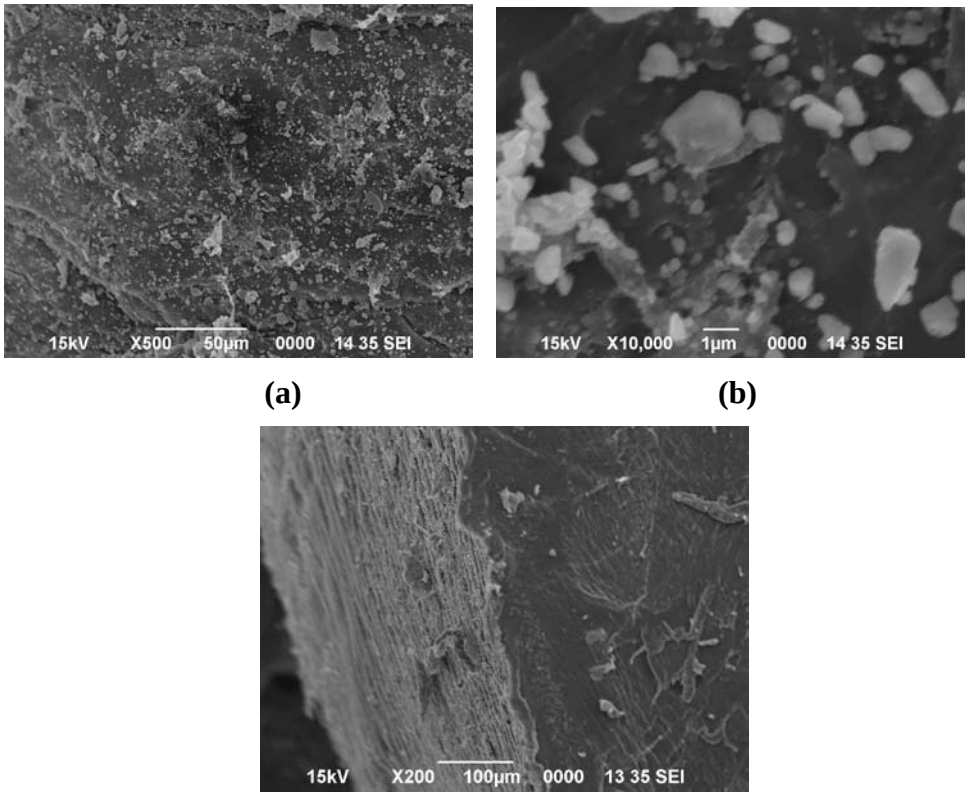
Şekil 6.24 : (a) Öğütme kabı, (b) Öğütücü bilyeler (10mm), (c) Polipropilen (PP).

Öğütme ile PP-ZnO toz karışımı eldesinin mümkün olup olmadığını görmek adına birtakım denemeler yapılmıştır. Bilye/toz ağırlık oranı 8 olmak üzere %1 ve % 5 oranında ZnO katılan PP numuneler, 15 dk, 30 dk ve 1 saat boyunca öğütücüde karıştırılmıştır. Tozun PP yüzeyine kaplandığı görülmüş (Şekil 6.25) ve karakterizasyon sonucu elde edilen SEM görüntüleri şekil 6.26'da verilmiştir.



Şekil 6.25 : 30 dk karıştırma sonucu elde edilen % 1 Z2 içeren PP granülleri.

Karıştırma sonrası ZnO ile kaplanmış PP granüller kesilerek taramalı elektron mikroskobu için numune hazırlanmış ve granüllerin yüzeyinden ve kesilen ara yüzeyden alınan görüntülerde ZnO tozunun PP dış yüzeyine yedirildiği, iç kısımlara ulaşamadığı görülmüştür. Şekil 6.26 (b)'de ZnO tozun aglomere olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.26 : % 1 Z2 içeren PP granüllerin 1 saat karıştırma sonunda (a), (b) dış yüzeyleri ve (c) ara yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri.

Diğer denemeler karıştırma işleminin süresi üzerine yapılmıştır. Bilye/toz ağırlık oranı 8 olacak şekilde, 5mm ve 10mm'lik zirkonya bilyeler kullanılarak yapılan denemelerde 30dk, 1 saat, 2 saat ve 4 saatlik karıştırma süreleri karşılaştırılmıştır. 2 saatlik karıştırma süresi sonunda polimere kaplanan toz miktarının en fazla olduğu görülmüştür. 30 dk sonunda tozun yaklaşık % 5'inin polimere yedirildiği ancak 2 saat sonunda bu oranın % 66'ya çıktığı gözlenmiş, 4 saatlik sürenin 2 saatten biraz daha az olması nedeniyle optimum sürenin 2 saat olmasına karar verilmiştir.

Denemeler sonunda karıştırma koşulları belirlenmiş; 7 g PP granülü %1 - %5 ve %10 oranında katılan Z2 tozu ile bilye/ağırlık oranı 8 alınarak 5mm ve 10mm çapındaki zirkonya bilyeler yardımıyla 2 saat karıştırılmıştır. Şekil 6.27'de %1 ve %5 Z2 içeren PP-ZnO karışımları görülmektedir.



(a) (b)

Şekil 6.27 : (a) % 1, (b) % 5 oranında Z2 içeren PP numuneler.

Karıştırma işleminin ardından PP yüzeyine yedirilen ZnO toz miktarını ölçmek için tartılan numuneler ve kaplanma miktarı Çizelge 6.17'de verilmektedir.

Çizelge 6.17 : PP'ye kaplanan ZnO toz miktarı ve kaplanma yüzdeleri.

Numune	**% 1 Z2**	**% 5 Z2**	**% 10 Z2**
Karışım 1 (g)	0,036	0,081	0,163
Karışım 2 (g)	0,051	0,119	0,158
Karışım 3 (g)	0,059	0,085	0,124
Ortalama (g)	0,048	0,095	0,148
Kaplanan miktar (%)	0,7	1,4	2,1
Kaplanma verimi (%)	68	28	21

Öğütücüde karıştırma işlemi sırasında eklenen tozun kap çeperlerine ve bilye yüzeyine kaplanması tozun yeterli miktarda PP yüzeyine yedirilmesini zorlaştırmış ve istenilen miktarın altında kaplanma verimi elde edilmiştir. Kaplama verimi toz miktarı arttıkça azalmaktadır.

Kaplanan ZnO toz miktarı amaçlanan miktardan az olduğu için ekstrüder işlemi sırasında numune giriş haznesine karışımlarla birlikte eksik olan toz miktarı kadar ZnO tozu ilave edilmiştir.

6.2.2 ZnO-PP karışımının ekstrüzyonu

Karıştırma işleminin ardından ekstrüzyon için gerekli koşullar hazırlanmış ve her biri 7 g olan 3 karışım alınarak toplam 21 g ZnO-PP numuneleri; rotor sıcaklığı 180ºC, çıkış sıcaklığı 210 ºC ve motor hızı 70 devir/dakika olmak üzere işlemden geçmiştir. Ekstrüderden çıkan numuneler şekil 6.28'de verilmektedir.



(a)

(b)

Şekil 6.28 : Ekstrüderden çekilen numuneler, (a) %10 Z2, (b) %1 Z2.

Şekil 6.28'de %10 oranında Z2 tozu içeren numunenin %1'lik numuneye göre daha koyu renkte olduğu görülmektedir.

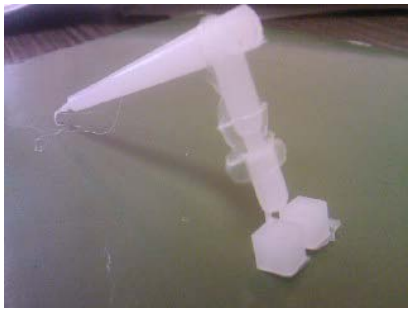


Şekil 6.29 : Ekstrüderden çekilen numuneler, soldan itibaren % 10 Z2, % 5 Z2 ve %1 Z2.

Yine Şekil 6.29'de verilen numunelerde Z2 toz miktarına bağlı renk değişimi görülmektedir. Ekstrüder eldesi numuneler, granülatör cihazı yardımıyla granül haline getirilmiştir. Granül numuneler enjeksiyona uygun besleme stokları olarak enjeksiyon cihazı için hazırdır.

6.2.3 ZnO-PP besleme stoklarının enjeksiyonu

Ekstrüderden elde edilen farklı oranlarda ZnO içeren üç besleme stoğu enjeksiyon kalıplama cihazında kalıplanmıştır. TÜBİTAK 107M505 numaralı proje çerçevesinde yaptırılan kalıp yardımıyla basılmış olan ve 5x5x5 mm^3 boyutunda küpler ile yolluktan oluşan numune şekil 6.30'de görülmektedir.



Şekil 6.30 : Enjeksiyon eldesi numune.

Enjeksiyon cihazına hazırlanan besleme stoklarından yaklaşık 12 g beslenmiştir ancak cihaz için az bir miktar olduğundan beslenen numuneler vidaya yürütüldükten sonra kalıplamanın yapılabilmesi için yeterli miktarda saf PP granülleri beslenerek desteklenmiştir. Aynı zamanda yaklaşık 30 adet ürün elde edilmiş fakat elde edilen bu ürünlerden yalnızca 6-7 tanesi karakterizasyonlarda kullanılmak üzere alınmıştır. Bunun nedeni, başta cihazın temizlenmesi, sonda ise kalıplama için yeterli miktarı sağlamak adına eklenen saf PP granüllerin asıl besleme stoklarına karışmasıdır. Saf PP granüllerin karıştığı numuneler renk açılmasından anlaşılmaktadır ve karakterizasyonlar en koyu numunelerle yapılmıştır.

6.2.4 ZnO-PP kompozitlerin karakterizasyonu

6.2.4.1 Yoğunluk ölçümleri

Arşimet yoğunlukları hesaplanmış ve denklem 5.1'le bulunan teorik yoğunluklarla birlikte Çizelge 6.18'de verilmiştir. Teorik yoğunluk; ekstrüzyon ve enjeksiyon işlemlerinde hiç kayıp olmadığı düşünülerek % ZnO miktarından hesaplanan ve arşimet sonuçlarıyla uygunluk göstermesi gereken yoğunluk değeridir (Yumakgil, 2009).

Çizelge 6.18 : Numunelerin teorik ve deneysel yoğunluklarının (g/cm^3) kıyaslanması.

Numune	Teorik yoğunluk	1. ölçüm	2. ölçüm	3. ölçüm	Ortalama yoğunluk
Saf PP	0,889	0,889	0,889	0,887	0,888
% 1 Z2	0,897	0,897	0,894	0,895	0,895
% 5 Z2	0,926	0,902	0,903	0,903	0,903
% 10 Z2	0,961	0,908	0,908	0,906	0,907

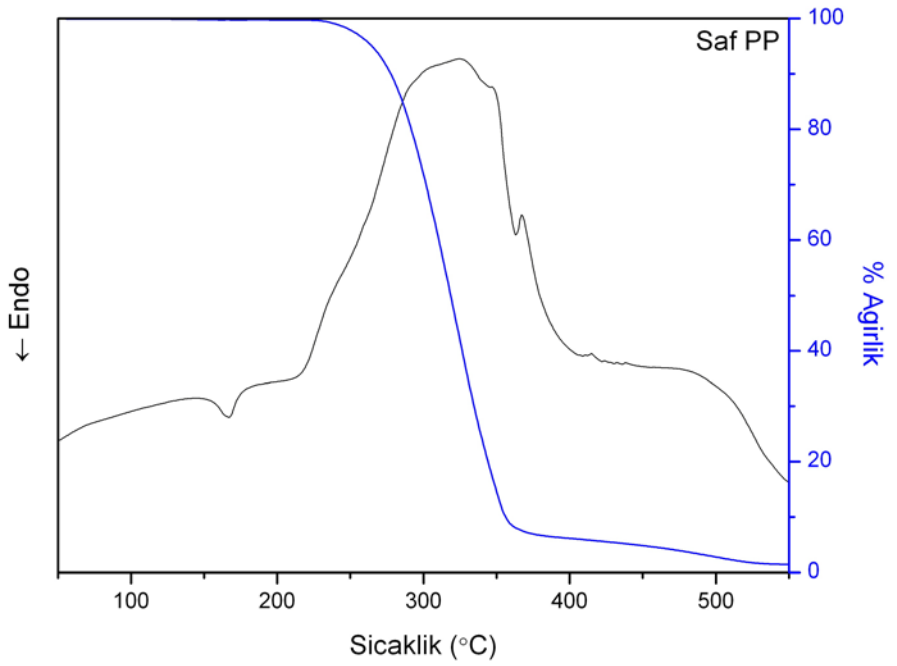
Artan ZnO miktarı ile yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiştir. Teorik yoğunluk değerlerinin deneysel yoğunluklardan yüksek olmasının nedenleri arasında, besleme

stoğu hazırlama ve enjeksiyon işlemleri sırasında ZnO tozunun bir kısmının cihaz çeperlerine yapışması, yapıya katılan ZnO tozunun polimer ile uyumsuzluğu sonucu boşluk oluşması ve polimer kompozitin enjeksiyonunda polimer içinde meydana gelen boşluklar olabilmektedir.

6.2.4.2 Termal analizler

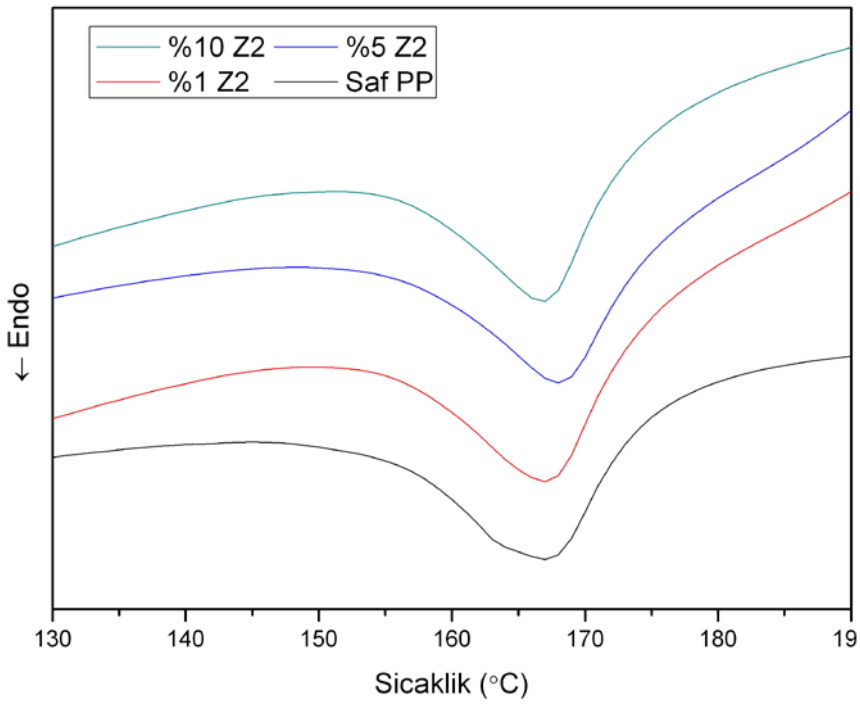
ZnO-PP kompozitlerin termal karakterizasyonu için DSC kullanılmıştır. Ölçümler hava ortamında yapılmıştır. ZnO-PP kompozitler 10^{o}C/dak ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 600^{o}C'ye çıkarılmıştır. Erime (T_m) sıcaklıkları, erime entalpileri (ΔH_f) ile degredasyon sıcaklığı incelenmiştir.

Şekil 6.31'de saf PP'nin DSC-TGA grafiği görülmektedir. Bozunma sıcaklığı 323ºC civarında olan saf PP'de ağırlık kaybı 230ºC'lerde başlamakta, 400ºC'ye geldiğinde ağırlık kaybı %95'e ulaşmaktadır.



Şekil 6.31 : Saf PP'nin DSC-TGA grafiği.

Şekil 6.32'da saf PP ve farklı oranlarda Z2 tozu içeren PP kompozitlerin DSC eğrileri görülmektedir. Erime sıcaklık (T_m) eğrileri arasında önemli bir fark görünmemektedir. Endotermik piklerin alanları % ZnO miktarı arttıkça azalma eğilimi göstermiştir.



Şekil 6.32 : Saf PP ve farklı oranlarda Z2 tozu içeren PP kompozitlerin DSC eğrileri.

Kompozit numunelerin erime sıcaklıkları, erime entalpileri, %kristalite ve degredasyon sıcaklık değerleri Çizelge 6.19'de verilmiştir.

Çizelge 6.19 : Kompozitlerin DSC analizi ile elde edilen erime sıcaklıkları, erime entalpileri, % kristalite ve degredasyon sıcaklık değerleri.

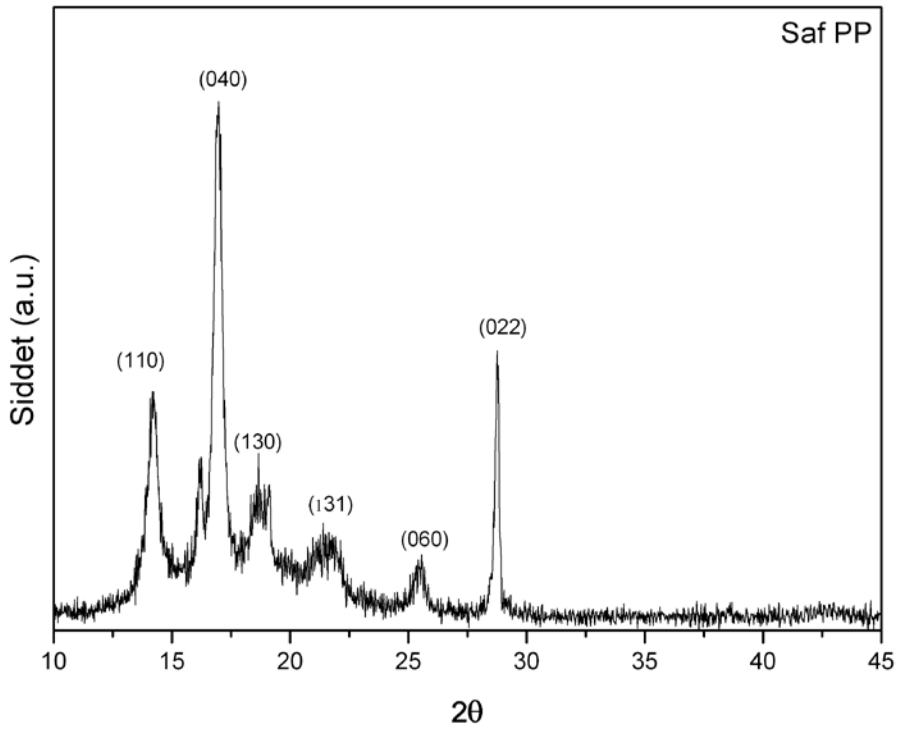
Numune	**T_m (^oC)**	**ΔH_f (J/g)**	**%Kristalite**	**Degredasyon sıcaklığı (^oC)**
Saf PP	167,27	48,65	23,28	323,93
% 1 Z2	167,42	47,11	22,54	364,00
% 5 Z2	168,21	35,87	17,16	394,40
% 10 Z2	167,18	35,32	16,90	378,46

Saf PP numunenin erime sıcaklığı 167 ^oC olarak kaydedilmekle birlikte PP'ye katılan ZnO partiküllerin ve miktarının erime sıcaklığını gözle görülür bir şekilde etkilemediği gözlenmektedir. Erime entalpi değerleri ise ZnO katkı oranı arttıkça azalmış, % 5'lik katkıdan sonra önemli bir değişiklik göstermemiştir. Erime entalpi değerlerinden hesaplanan % kristalite değerleri de artan ZnO partikül oranıyla azalmıştır. Kristalite değerleri saf PP'de %23 civarında iken, %10 Z2 tozu içeren numunede %16,9 değerine inmiştir.

Aynı zamanda saf PP ve ZnO katkılı PP'nin sıcaklıkları incelendiğinde %5'lik Z2 katkısı ile artış göstermiş ancak katkı oranı % 10'a çıktığında degredasyon sıcaklığı düşmüştür.

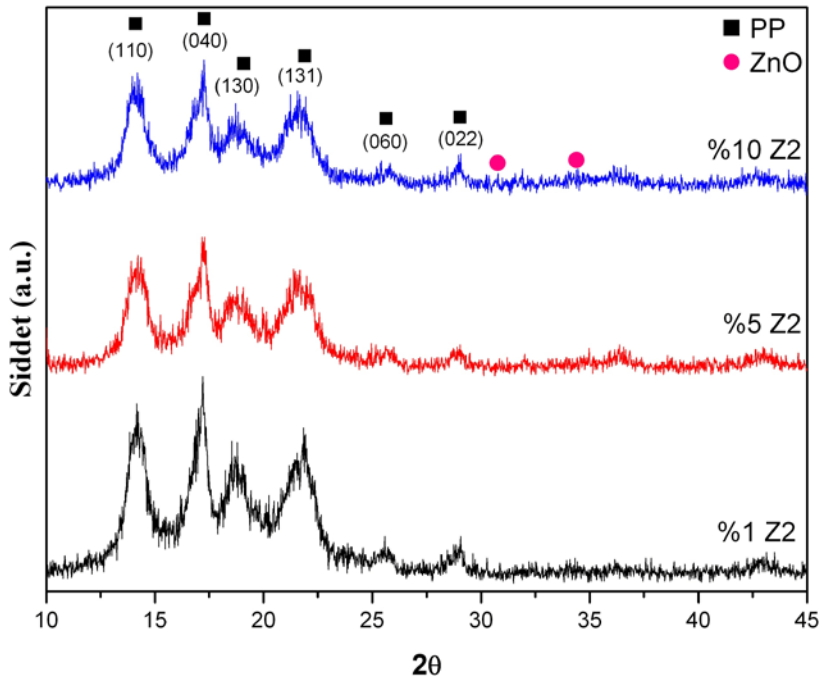
6.2.4.3 X-ışınları difraksiyon paternleri

Polimer numunelerin faz analizleri yapılmış olup saf PP'nin XRD paternleri Şekil-6.33'te verilmiştir. Deneylerde kullanılan PP'nin analiz sonucunda -polipropilen olduğu tespit edilmiştir (JCPDS 50-2397).



Şekil 6.33 : Saf PP'nin XRD paterni.

Şekil 6.34'te farklı oranlarda Z2 tozu içeren PP kompozitlerin XRD paternleri görülmektedir. Farklı oranlarda Z2 tozu içeren numune pikleri kıyaslandığında belirgin bir fark göze çarpmamaktadır. (100) ve (101) düzlemlerinden elde edilen ZnO pikleri %10 Z2 numunesinde daha net görülebilmektedir. Z2 tozunun JCPDS kart numarası ise 89-0510 olarak kaydedilmiştir.



Şekil 6.34 : Farklı oranlarda Z2 tozu içeren PP kompozitlerin XRD paternleri.

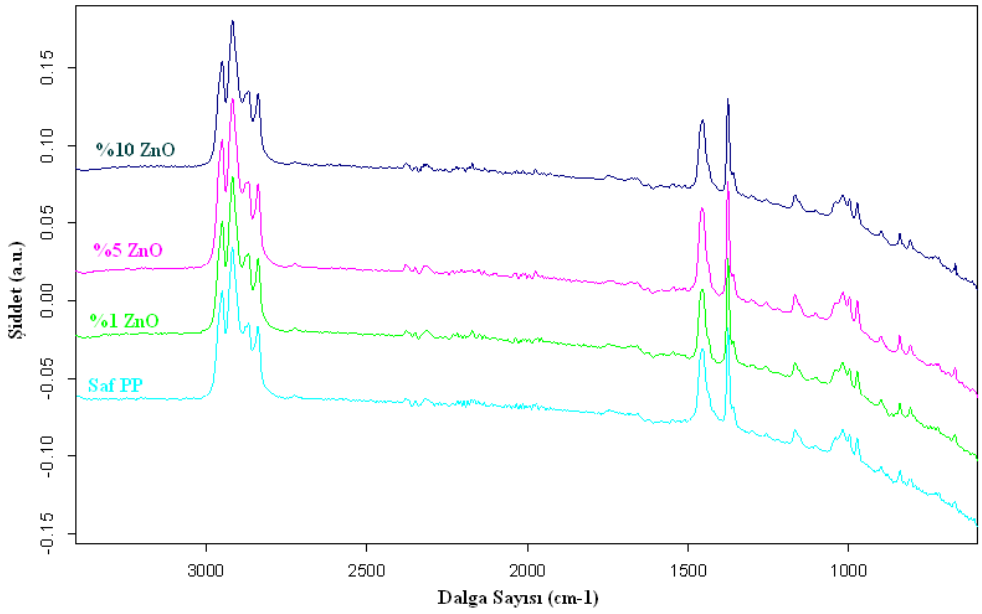
6.2.4.4 FT-IR spektroskopisi

FT-IR analizleri ile ZnO katkısının ve ekstrüder ile enjeksiyon gibi sıcaklığın etkin bir parametre olduğu işlemlerin PP'de bozunmaya neden olup olmadığı araştırılmıştır. Çizelge 6.20'de saf PP numunenin karakteristik pikleri verilmiştir.

Çizelge 6.20 : Saf PP'nin karakteristik pikleri (Pehlivan, 2001).

Titreşim	**Dalga sayısı (cm^{-1})**
i-polipropilen	790, 1158
s-polipropilen	1131, 1199, 1230
t-polipropilen	997, 995
-CH2 asimetrik gerilmesi	2930
simetrik gerilme	2860
Deformasyon	1470
-CH3 asimetrik gerilme	2970
simetrik gerilme	2870
asimetrik deformasyon	1460
simetrik deformasyon	1375

Şekil 6.35'de PP yapısındaki bu pikler görülmektedir. 2720cm^{-1}'deki pikin değişmemesi yapıda bozunmanın olmadığına işaret etmektedir (Castejon ve diğ., 2000).



Şekil 6.35 : Saf PP ve farklı oranlarda Z2 tozu içeren PP kompozitlerin FT-IR spektrumlarının kıyaslanması.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1. ZnO tozunun öğütülme davranışları incelenmiş; farklı PCA, öğütme kabı-bilya ve farklı bilya boyutu kullanılarak yapılan öğütmeler sonucu çeşitli boyut ve morfolojide ZnO tozları elde edilmiştir.
2. Yüksek enerjili öğütücüler yardımıyla öğütülme davranışları incelenen ZnO tozun partikül boyutunun azaldığı yapılan karakterizasyonlar sonucu tespit edilmiş ve F tipi öğütücüde 12 saat öğütülmüş tozun nano boyutlara indiği HR-TEM analiziyle kanıtlanmıştır.
3. Öğütme süresinin artmasıyla XRD piklerinde gözlenen genişleme, kristalit boyutların azalmasından kaynaklı olup hesaplanan kristalit boyutlar bunu desteklemektedir.
4. Artan öğütme süresiyle incelen partiküller sonucu aglomerasyon eğilimi artmış ve SEM görüntülerinde aglomerelere rastlanmıştır.
5. BET ölçümleri sonucu öğütme süresi arttıkça yüzey alanlarında artış olduğu görülmüştür.
6. Farklı PCA katkısı ile yapılan öğütmelerde katı katışık ile öğütülen numunelerde öğütme daha hızlı gerçekleşmekte ve artan süreyle partikül boyutlarda gözlenen azalma daha hızlı olmaktadır.
7. G tipi öğütücüde ön karıştırma işlemiyle hazırlanan ZnO-PP numuneler; önce ekstrüdere, ardından enjeksiyon kalıplama cihazına başarıyla beslenmiştir.
8. Arşimet yoğunluk ölçümleri sonucu ZnO toz miktarı arttıkça yoğunluklarda artış görülmüştür.
9. DSC analizlerinde ZnO miktarı arttıkça % kristalite değerlerinin azaldığı görülmüştür. ZnO miktarının PP'nin erime sıcaklığı üzerine önemli bir etkisi olmazken, degredasyon sıcaklığı % 5'lik toz katkısına kadar artış göstermiştir.

10. FT-IR incelemeleri sonucunda ZnO tozunun PP üzerinde herhangi bir bozunmaya neden olan dikkat çekici bir etkiye sebep olmadığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Alamdari, H. D., 2000. Varistors Prepared From Nanocrystalline Powders Obtained by High-Energy Ball Milling. *Ph.D Thesis*, Laval University.

Andelman, T., 2007. Synthesis, Characterization and Optical Properties of ZnO Nanostructures. *Ph.D Thesis*, Columbia University, MI.

Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V., 2003. Nanocomposite Science and Technology, *Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA*, Weinheim.

Banerjee, D., 2006. ZnO Nanostructures and Nanoengineering, *Ph.D Thesis*, Boston College, MI.

Bhushan, B., 2004. Springer Handbook of Nanotechnology, *Springer-Verlag*, Berlin, 1.

Brydson, J. A., 1999. *Plastics Materials Seventh Edition*, Butterworth-Heinemann, Oxford.

Calka, A., Radlinski, A. P., 1991. Universal High-Performance Ball-Milling Device and Its Application for Mechanical Alloying, *Materials Science and Engineering A*, **134**, 1350-1353.

Castejon, M. L., Tiemblo, P., Gomez-Eivira, J. M., 2000. *Polymer Degradation and Stability* **70**, 357.

Coleman, V. A., Jagadish, C., 2006. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Elsevier, 17.

Damonte, L. C., Zelis, L. A. M., Soucase, B. M., Fenollosa, M. A. H., 2004. Nanoparticles of ZnO Obtained by Mechanical Milling, *Powder Technology*, **148**(1), 15-19.

Davis, R. M., McDermott, B., Koch, C. C., 1988. Mechanical Alloying of Brittle Materials, *Metallurgical Transaction A*, **19**(12), 2867-2874.

Dodd, A. C., McKinley, A. J., Saunders, M., Tsuzuki, T., 2006. Effect of Particle Size on the Photocatalytic activity of Nanoparticulate Zinc Oxide, *Journal of Nanoparticle Research*, **8**, 43-51.

El-Eskandarany, M. S., 2001. Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials, *Noyes Publications*, New York.

Fan, Z., Lu, J. G., 2005. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**(10), 1561-1573.

Foong, M. L., Tam, K. C., 1998. *Advanced Polymer Processing Operations*, Noyes Publications, New Jersey.

Fritsch. Fritsch Pulverisette 7. http://www.fritsch.de/sample-preparation/products/milling. Erişim: 26 Eylül 2009.

Giri, P. K., Bhattacharyya, S., Singh, D. K., Kesavamoorthy, R., Panigrahi, B. K., Nair, K. G. M., 2007. Correlation Between Microstructure and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Ball Milling, *Journal of Applied Physics*, **102**(9), 093515-8.

Glushenkov, A. M., Zhang, H. Z., Chen, Y., 2008. Reactive Ball Milling to Produce Nanocrystalline ZnO, *Materials Letters*, **62** (24), 4047-4049.

Glushenkov, A. M., Zhang, H. Z., Chen, Y., 2008. Anomalous Evaporation Behaviour of ZnO Powder Milled Mechanically under High Energy Conditions, *Materials Letters*, **62,** 715-718.

Gramann, P., Osswald, T., 2008. *Injection Moulding Handbook*, 2nd Edition, Carl Hanser Publishers, Munich.

Hirota, K., Sugimoto, M., Kato, M., Tsukagoshi, K., Tanigawa, T., Sugimoto, H., 2009. *Preparation of Zinc Oxide Ceramics with a Sustainable Antibacterial Activity Under Dark Conditions*, Ceramics International.

Horrocks, A.R., Souza J.A., 1991. Physicochemical changes in stabilized, oriented polypropylene films during the initial stages of thermal oxidation. *Journal of Applied Polymer Science*, **42**, 243-61.

Ishida, H. Chapter 5**.** Introduction of polymer composite processing, http://filer.case.edu/org/emac270/Chapter5 .pdf, Erişim: 22 Ocak 2010.

Jang, Y. J., Simer, C., Ohm, T., 2006. Comparison of Zinc Oxide Nanoparticles and its Nano-crystalline Particles on the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, *Materials Research Bulletin*, **41**, 67-77.

Karger-Kocsis, J., 1995. Polypropylene: Structure, Blends and Composites, Chapman and Hall, London, Vol.2:Copolymers and Blends.

Kern, A. A., Coelho, A. A., 2006. Topas 3 (Bruker AXS). www.brukeraxs.com. Erişim: 22 Ağustos 2009.

Kissel, W. J., Han, J. H., Meyer, J. A., 2003. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Marcel Dekker Inc., New York.

Koch, C. C., 1997. Synthesis of Nanostructured Materials By Mechanical Milling: Problems and Opportunities, *Nanostructured Materials*, **9**, 13-22.

Koch, C. C., 2007. Structural Nanocrystalline Materials: An Overview, *Journal of Material Science*, **42**, 1403-1414.

Kumar, A. P., Depan, D., Tomer, N. S., Singh, R. P., 2009. NanoscaleParticles For Polymer Degradation and Stabilization–Trends and Future Perspectives, *Progress in Polymer Science*, doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002.

Le Caer, G., Delcroix, P., Begin-Colin, S., Ziller, T., 2002. High-Energy Ball-Milling of Alloys and Compounds, *Hyperfine Interactions*, **141/142**, 63-72.

Mai, W., 2009. Synthesis, Characterization and Application of ZnO Nanomaterials, *Ph.D Thesis*,Georgia Institute of Technology, MI.

Mazumdar, S. K., 2002. *Composites Manufacturing, Materials, Product, and Process Engineering*, CRC Press LLC, U.S.A.

Metin, D., 2002. Interfacial Enhancement of Polypropylene-Zeolite Composites, *Yüksek Lisans Tezi*, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.

Moore E. P., 1996. *Polypropylene Handbook-Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati.

Qian, G., Lan, T., 2003. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, Marcel Dekker Inc., New York.

Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., Leong, K. W., 2001. Biomedical Applications of Polymer-Composite Materials: A Review, *Composites Science and Technology*, **61**, 1189-1224.

Sawai, J., Shoji, S., Igarashi, H., Hashimoto, A., Kokugan, T., Shimizu, M., Kojima, H., 1998. Hydrogen Peroxide as an Antibacterial Factor in Zinc Oxide Powder Slurry, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **86**(5), 521-522.

Sawai, J., 2003. Quantitative Evaluation of Antibacterial Activities of Metallic Oxide Powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric Assay, *Journal of Microbiological Methods*, **54**, 177-182.

Shaharuddin, A. I. S., Salit, M.S., Zainudin, E. S., 2006. A Review of the Effect of Moulding Parameters on the Performance of Polymeric Composite Injection Moulding, *TÜBİTAK*, **30**, 23-34.

Shaw, L. L., 2000. Processing Nanostructured Materials: An Overview, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **52**(12), 41-45.

Soni, P. R., 2001. *Mechanical Alloying Fundamentals and Applications*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, UK.

Sreckovic, T., Bernik, S., Ceh, M., Vojisavljevic, K., 2008. Microstructural Characterization of Mechanically Activated ZnO Powders, *Journal of Microscopy*, **232**, 639-642.

Suryanarayana, C., 2001. Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials Science*, **46**, 1-184.

Tıhmınlıoğlu, F., Pehlivan, H., Balköse, D., Ülkü, S., 2005. Characterization of pure and silver exchanged natural zeolite filled polypropylene composite films, *Composites Science and Technology*, **65,** 2049–2058.

Vojisavljevic, K., Scepanovic, M., Sreckovic, T., Grujic-Brojcin, M., Brankovic, Z., Brankovic, G., 2008. Structural Characterization of Mechanically Milled ZnO: Influence of Zirconia Milling Media, *Journal of Physics Condensed Matter*, **20**(47), 475202.

Wang, J., 2008. Characterization and Synthesis of Nanoscale Materials, *Ph.D Thesis*, University of Missouri-st Louis, MI.

Wang, Z. L., 2000. *Characterization of Nanophase Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1.

Wang, Z. L., 2004. *Nanostructures of Zinc Oxide*, Materials Today.

Wang, Z. L., 2008. Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology, *American Chemical Society*, **2**(10), 1987-1992.

Weir, C. L. and Mendosa, L. E., 1975. *Introduction to Injection Molding*, TC Press.

Yamamoto, O., Hotta, M., Sawai, J., Sasamoto, T., Kojima, H., 1998. Influence of Powder Characteristic of ZnO on Antibacterial Activity-Effect of Specific Surface Area, *Journal of Ceramic Society Japan*, **106**, 1007-1011.

Yamamoto, O., 2001. Influence of Particle Size on the Antibacterial Activity of Zinc Oxide, *International Journal of Inorganic Materials*, **3**, 643-646.

Yumakgil, H. K., 2009. Yüksek enerjili öğütme sistemleriyle ince gümüş tozlarının üretimi ve enjeksiyon kalıplama yöntemiyle gümüş takviyeli polimer kompozit yapıların geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul**.**

Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M., York, D., 2007. Investigation into the Antibacterial Behaviour of Suspensions of ZnO Nanoparticles (ZnO nanofluids), *Journal of Nanoparticle Research*, **9**, 479-489.

Zhang, L., Ding, Y., Povey, M., York, D., 2008. ZnO Nanofluids-A Potential Antibacterial Agent, *Progress in Natural Science*, **18**, 939-944.

Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Daskalakis, N., Jeuken, L., Povey, M., O'Neill, A. J., York, D. W., 2009. *Mechanistic Investigation into Antibacterial Behaviour of Suspensions of ZnO Nanoparticles againist E. Coli*, Journal of Nanoparticle Research.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sezen Seda YAKAR

Doğum Yeri ve Tarihi: İZMİT, 1983

Adres: Sarıyer/İSTANBUL

Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği