



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ**

MEM3952 LABORATUVAR II

DENEY FÖYÜ

2022-2023

BAHAR

İçindekiler

Deney 1: Çökelme Sertleşmesi	4
Deney 2: Cevher Hazırlama	8
Deney 3: Sol-Jel Yöntemi	17
Deney 4: Geri Dönüşüm.....	27
Deney 5: Biyoseramik Doku İskelesi Üretimi	33
Deney 6: Kompozit Malzeme Üretimi	43
Deney 7: Redüksiyon Elektrolizi.....	49
Deney 8: Yeniden Kristalleşme.....	59
Deney 9: Sertleştirme	63

ÖNEMLİ BİLGİLER

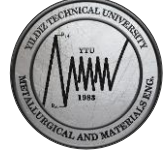
- 1) Dönem boyunca 9 adet deney yapılacaktır.
- 2) **İki hafta** deneye gelmeyen öğrenci devamsız sayılacaktır.
- 3) Vize haftasında deney yapılmayacaktır.
- 4) Girilmeyen deneyler **sıfır** olarak değerlendirilecektir.
- 5) Her hafta tek bir deney yapılacak ve tüm öğrenciler aynı anda deneye gireceklerdir. Deneyler online olarak yapılacaktır.
Deneylerin tekrarı olmayacaktır.
- 6) Deney öncesi kısa sınav (Quiz) yapılacaktır. Kısa sınavlar <https://online.yildiz.edu.tr> (Online eğitim sistemi) adresine her bir deney için ayrı ayrı tanımlanacaktır.
Belirlenen tarih ve saatte sınava girmek sizin sorumluluğunuzdadır. Mazeret kabul edilmeyecektir.

Tüm deneyler için Quiz Saati:

Gr1= 9.05-9.15

Gr2= 11.05-11.15

- 7) Deney öncesi yapılan Quiz sınavlarının ortalaması vize ortalamasının %30'ı olacaktır.
- 8) Yapılan deneylerin raporu **bireysel olarak ve sizlerle paylaşılan formata göre hazırlanacaktır.**
Formata uygun hazırlanmamış raporlar değerlendirilmeye alınmayacaktır. Benzer raporlar "SIFIR" olarak değerlendirilecektir.
- 9) <https://online.yildiz.edu.tr> (Online eğitim sistemi) adresine **her bir deney için ayrı ayrı ödev tanımlanacak ve raporlar belirtilen tarihler arasında sisteme bireysel yüklenecektir.**
Mail ile gönderilen raporlar mazeret ne olursa olsun kesinlikle kabul edilmeyecektir.
- 10) Raporların ortalaması vize ortalamasının %20'si olacaktır.
- 11) Deneylere katılımcı olmanız gerekmektedir. Derse devam süresi her bir öğrenci için sitem tarafından ölçülmektedir. **Derse katılımınız ve derste bulunma süreniz performansınızı belirleyecektir.**
- 12) Performans not ortalaması vize ortalamasının %10'u olacaktır.



DENEY 1: ÇÖKELME SERTLEŞMESİ

1. DENEYİN AMACI

Çökeltme sertleşmesi deneyinin temel amacı, uygulanan prosesin ısısal işleme cevap verebilen (örneğin 2xxx, 6xxx ve 7xxx serisi alüminyum alaşımları gibi) malzemelerin mekanik özellikleri (mukavemet, sertlik vb.) üzerindeki etkisinin incelenmesi

Kimyasal kompozisyonu değiştirmeden ısısal yollar ile malzemenin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi

2. TEORİK BİLGİ

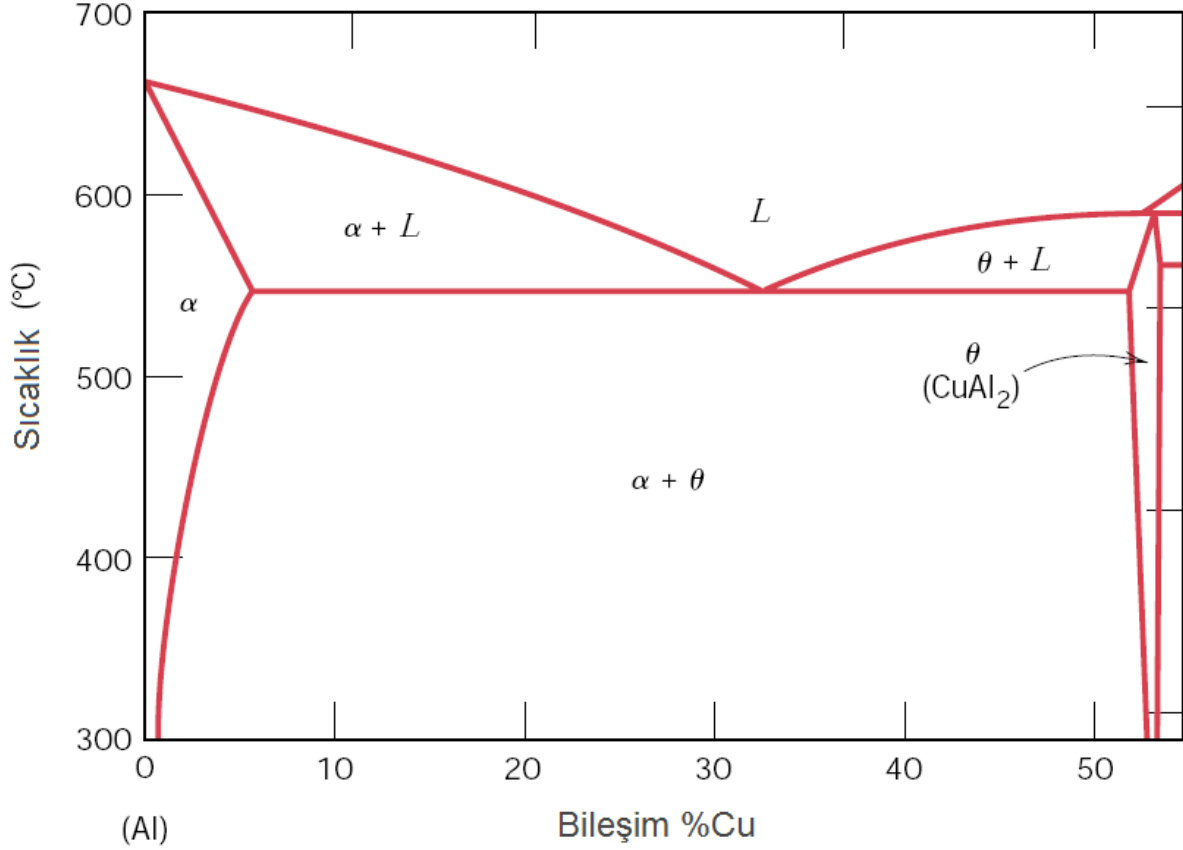
Malzemelerin mekanik özellikleri büyük ölçüde iç yapılarına bağlıdır. İç yapı ise kimyasal bileşim ile malzemeye uygulanan mekanik ve ısısal işlemlerle ilişkili olduğundan dolayı malzemelerin mekanik özelliklerinin de bu faktörlere bağlı olduğu söylenebilmektedir. Bu kapsamda mukavemet bir malzemenin en önemli mekanik özelliklerinden olup “plastik şekil değiştirmeye olan direnç” olarak ifade edilmektedir. Metallerin plastik şekil değişimi ise esas olarak dislokasyon adı verilen çizgisel kusurların kristal içerisinde ilerlemeleriyle meydana gelmektedir. Dolayısıyla dayanım, sertlik, süneklik gibi mekanik özellikler, metallerin iç yapılarındaki dislokasyonların hem yoğunluğu hem de diğer bileşen ve kusurlarla olan etkileşimleri ile açıklanmaktadır. Metallerin iç yapısında bulunan dislokasyonların hareketini zorlaştıracak veya engelleyecek her türlü etken malzemede dayanım artışına yol açacaktır. Bunun tersi olarak, dislokasyon hareketlerini kolaylaştıracak her türlü etken ise plastik şekil değişiminin daha kolay gerçekleşmesini sağlayacaktır.

Metalik malzemelerin mukavemetlendirilmesinde kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan başlıcaları; Deformasyon sertleştirilmesi, Alaşım sertleştirilmesi, Tane sınırı sertleştirilmesi, Martenzitik dönüşüm sertleştirilmesi, Çökeltme sertleştirilmesi vb. olarak sınıflandırılabilir.

Teknolojinin gelişmesiyle ve sahip olduğu teknik özellikler nedeniyle hafif metaller sınıfına giren ve global metal dünyasının en genç üyelerinden biri olan alüminyum, endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Uygulamada, mukavemetinin ağırlığına oranı çok yüksek ve çeliğe kıyasla oldukça hafif olan alüminyum; alaşım elementleri ilave edilerek katkılılandırıldığında, mekanik özelliklerinin çelikle mukayese edilebilecek kadar artırılabilmesi nedeniyle özellikle otomotiv, havacılık, uzay sanayi gibi endüstriler için cazip hale gelmiştir [1].

Isıl işlem, genel olarak mekanik özellikleri değiştirmek amacıyla metalik malzemelere uygulanan ısıtma ve soğutma proseslerini kapsamaktadır. Bu kapsamda uygun alüminyum alaşımlarına çökeltme sertleşmesi /yaşlandırma ısısal işlemi uygulanabilmektedir. Yaşlanma ancak denge diyagramında solvüs eğrisi bulunan alaşımlarda ve sadece solvüs eğrisinin sınırladığı katı eriyik bileşimlerinde meydana gelebilir. Al alaşımlarının içerisine ilave edilen Cu, Zn, Mg ve Si gibi elementler, ana fazda oluşturdukları intermetalik yapılar ile bu alaşımı çökeltme sertleşmesi işlemi uygulanabilir hale getirmektedir [2]. Bu nedenle 2xxx (Al-Cu), 6xxx (Al-Mg-Si) ve 7xxx (Al-Zn-Mg) serisi alüminyum alaşımlarına çökeltme sertleşmesi ısısal prosesi uygulanabilmektedir. Çökeltme sertleşmesi ısısal işlemi uygulanabilen 2xxx serisi Al

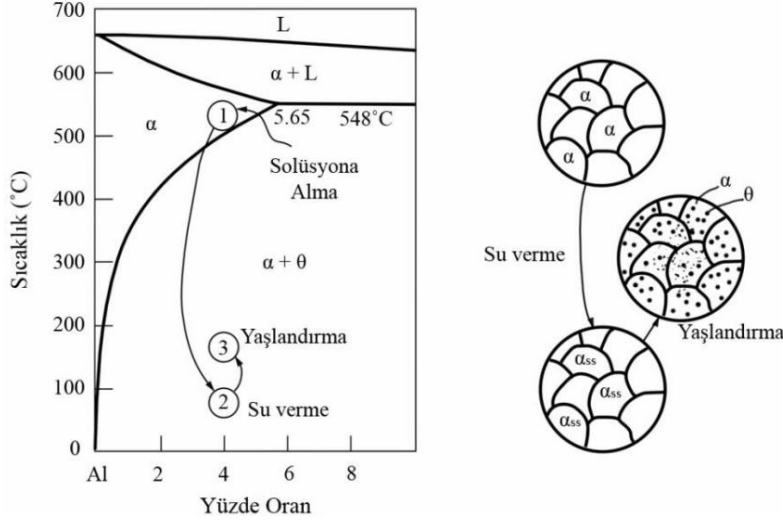
alaşımının faz diyagramı Şekil 1’de verilmektedir. Çökeltme sertleşmesi prosesi sayesinde örneğin havacılık sektöründe kullanıma uygun hafif ve yüksek mukavemet/ağırlık oranına sahip Al alaşımlarının geliştirilmesi mümkün olmaktadır.



Şekil 1. Çökeltme sertleşmesi ısıl işlemi uygulanabilen 2xxx serisi Al alaşımının faz diyagramı

Al alaşımlarında ilk çökelti sertleştirilmesi ile mukavemetlenme ve sertlik artışı 20. yüzyılın başlarında (1906) Alfred Wilm tarafından gözlenmiştir. Alfred Wilm, alüminyum alaşımları üzerine yaptığı çalışmalarında tıpkı çelik gibi yüksek sıcaklıktan ani soğutma (su verme) ve oda sıcaklığında bekleme sonucunda duralüminyumun sertlik kazandığını gözlemiştir. Duralüminyum olarak bilinen (Al-%4.4Cu-%1.5 Mg-%0.5Mn) alüminyum alaşımının su verme ve oda sıcaklığında bekletilmesi sonucu sertliğinin zamanla artması doğal yaşlandırma olarak adlandırılmaktadır. Su verme sonrası 100°C-300°C arasındaki bir sıcaklıkta belirli bir süre bekleme ise yapay (sunî) yaşlandırma olarak adlandırılmaktadır. Yaşlandırma sıcaklığının artırılmasıyla yaşlandırma süresinin kısaldığı daha sonraki çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte yaşlandırma sıcaklığı çok yüksek veya yaşlandırma süresi çok uzun tutulursa bu kez de aşırı yaşlanma denilen olay meydana gelmekte olup malzeme mukavemetinde yeniden bir azalma gözlenmektedir [3]. Öte yandan çökelen ikinci fazın türü, dağılımı, miktarı, ortalama çapı ve sayısı mukavemet değerini etkilemektedir.

Çökeltme sertleşmesi ısı işlemleri üç aşamada gerçekleştirilir:



Şekil 2. Çökeltme sertleşmesi prosesi işlem basamakları ve buna bağlı olarak mikroyapıdaki değişim [4]

Şekil 2’de çökeltme sertleşmesi prosesi işlem basamakları ve buna bağlı olarak mikroyapıdaki değişim görülmektedir [4].

3. DENEY MALZEMELERİ ve EKİPMANLAR

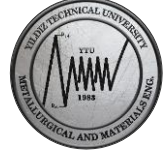
- 6xxx serisi Alüminyum alaşımı numuneler
- Çözeltiye alabilmek amacıyla yüksek sıcaklığa çıkabilen fırın
- Ani soğutma (Quenching) ortamı
- Yapay yaşlandırma için 300°C’ye ısıtılabilen bir etüv fırın
- Brinell sertlik ölçme cihazı

4. DENEYİN YAPILIŞI

Deney numunesi olarak kalınlığı en az 2 mm olan ve Al-Mg-Si içeren 6xxx serisi Al alaşımı tercih edilmiştir. Deney kapsamında yaşlandırma süresinin malzemenin sertliği üzerine etkisinin belirlenebilmesi amacıyla 4 adet numune kullanılmaktadır.

Deneyin ilk aşamasında “Solüsyona alma/Homojenleştirme tavi” uygulamak amacıyla tüm numuneler 530-550°C’de yaklaşık 30 dk süre ile fırına yerleştirilir. İkinci aşama olarak belirtilen süre sonrasında “ani soğutma”nın sağlanabilmesi için numuneler fırından olabildiğince hızlı bir şekilde çıkartılarak su ortamında ani soğutulur.

Numunelerden biri yapay yaşlandırma uygulanmadan sertliğin ölçülebilmesi için ayrılır ve diğer 3 numune ise yaklaşık 200°C’lik etüv fırında belirlenen süreler boyunca yapay yaşlandırmaya tabi tutulur. Sertliklerin ölçülmesi için numuneler uygulanan yaşlandırma sürelerinin sonunda etüvden alınarak hızlı bir şekilde soğutulur. Etüv dışında geçen süre sonucu



etkileyeceğinden sertlik ölçme işlemleri hızlı bir şekilde yapılmalıdır. Sertlik ölçümleri Brinell sertlik ölçme cihazı kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

5. DEĞERLENDİRME

Brinell sertlik değerlerinin belirlenmesinde kullanılacak formül Eşitlik 1’de verilmiştir.

$$HB = \frac{F}{2 \times \pi \times D \times (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (1)$$

F: Uygulanan kuvvet (N,kg), D: Bilya çapı (mm), d: Oluşan iz çapı (mm)

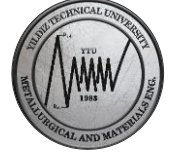
Elde edilen verileri kullanarak kıyaslama yapılabilmesi amacıyla sertlik-yaşlandırma süresi grafiği oluşturulacaktır.

6. DENEY RAPORUNDA BULUNMASI GEREKEN BİLGİLER

- **Kapak Sayfası:** Formata uygun olarak; Amblem, Ders Bilgileri, Deney Sorumlusu, Öğrenci Ad-Soyad/Öğrenci Numarası Bilgileri ve Grup Numarası İçeren
- **Teorik Bilgi:** Deney süresince ilgili konu hakkında aktarılmış olan bilginin öğrenci tarafından hazırlanmış özgün bir özeti
- **DeneySEL Kısım:** Deneyde kullanılan malzeme ve donanımlar; Deneyin uygulama koşulları ve deney sırasına uygun olarak açıklanmış işlem basamakları (neden ve sonuçları ile birlikte); Brinell sertlik hesaplamaları (Birimleri ile birlikte)
- **Değerlendirme:** Brinell Sertlik-Zaman grafiğinin oluşturulması ve öğrenci tarafından yorumlanması

7. REFERANSLAR

- [1] GÜVEN, Ş. ve DELİKANLI, Y., (2012). "AA 2024 Alüminyum Alaşımında Çökeltme Sertleşmesinin Mekanik Özelliklere Etkisi", Teknik Bilimler Dergisi, 2: 13-20.
- [2] YAMAN, M.B. KOCAMAN, E. ve Barış, A., "Al7075 Alaşımına İlave Edilen Al-5Ti-1B Tane İncelticinin Yaşlanma, Mikroyapı, Sertlik ve Korozif Özellikleri Üzerindeki Etkisi", Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology, 10: 870-883.
- [3] YAŞAR, A.C. ESER, A.A. ÖZCAN, A. ve ACARER, M., "ALÜMİNYUM DÖVME VE EKSTRÜZYON ALAŞIMLARINDA AŞIRI YAŞLANDIRMANIN MİKROYAPI ve MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ".
- [4] AL-SAADİ, H.I.A. ve TUNAY, R.F., (2017). "Suni Yaşlandırma İşleminin Alüminyum Alaşımının Sertliği Üzerine Etkisi", Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 5: 525-532.



DENEY 2: CEVHER HAZIRLAMA

1. DENEYİN AMACI

Bu deneyde, cevher hazırlamada kırma, öğütme ve boyuta göre ayırma kademelerinin incelenmesi, proses parametrelerinin saptanması ile ayrıca cevher zenginleştirme işlemlerinden biri olan flotasyon işleminin incelenmesi amaçlanmaktadır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 CEVHER HAZIRLAMADA GENEL TERİMLER

Cevher: Doğrudan doğruya veya bazı işlemler sonucu zenginleştirilerek endüstride tüketim yeri bulunabilen ve ekonomik değeri olan bir veya birkaç mineralden oluşmuş kayadır. Cevher, metal üretiminin hammaddesini teşkil eder. Değerli mineraller metalik elementleri içermiyorsa cevher tabiri yerine endüstriyel hammadde deyimini kullanılır.

Mineral: Mineral doğal şekilde oluşan homojen, belirli kimyasal bileşime sahip ve belirli bir kristal öz yapıları olan inorganik kristalleşmiş katı bir cisimdir.

Konsantre: Cevher hazırlama veya zenginleştirme işlemleri sonucunda oluşan ve ham cevherden ayrıştırılması hedeflenen minerallerin zenginleştirilmesi yöntemiyle elde edilen ürüne denir.

Tenör: Bir cevher içerisindeki metal yüzdesidir.

2.2 CEVHER HAZIRLAMA VE ZENGİNLEŞTİRME

Tabiatta bulunan düşük tenörlü cevherin içerisindeki ana metal mineralinin yüzdesinin yükseltilmesi işlemidir.

Ana metal minerali ile gang minerallerinin farklı özelliklerinden yararlanılarak mineraller birbirinden kısmen ayrılarak cevher hazırlama veya zenginleştirme işlemi ile gerçekleştirilir.

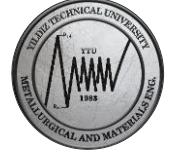
Cevher hazırlama ekonomik ve teknolojik sebeplerden dolayı uygulanır.

a) Cevher Hazırlamayı Gerektiren Teknolojik Nedenler

Bazı cevherlerin, teknolojik olarak üretilebilmesi için belli koşulları (tane boyutu, tenör ve element içeriği) sağlaması gerekmektedir. Bu koşullara örnekler aşağıda verilmiştir.

Örnek 1. Cam yapımında kuvars kumu için; $0,1 \text{ mm} < \text{Tane Boyutu} < 0,5 \text{ mm}$ ve $\% \text{Fe}_2\text{O}_3 < \%0,05$ olmalıdır.

Örnek 2. Pik demir üretiminde kullanılan demir cevheri için; $10 \text{ mm} < \text{Tane Boyutu} < 100 \text{ mm}$ olmalıdır. Bunun için kırma, öğütme ve sinterleme-peletleme uygulanmaktadır. Ayrıca $\% \text{P}$ ve $\% \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < \%0,1$ olmalıdır.



Örnek 3. Manyezit cevherinden yüksek kalitede kalsine manyezit veya sinter manyezit üretebilmek için: $\%SiO_2 < 0,5$ ve $2 \text{ mm} < \text{Tane Boyutu} < 30 \text{ mm}$ olmalıdır.

b) Cevher Hazırlamayı Gerektiren Ekonomik Nedenler

Temel olarak iki neden vardır:

a) Ocaklardan üretildiği şekilde ekonomik olmayan bir cevherin ekonomik duruma getirmek, (Örneğin, $\%5 \text{ Pb}$ içeren bir cevherden doğrudan kurşun metal üretmek hiçbir zaman ekonomik değildir. Cevher hazırlama işlemleri ile kurşun tenörü $\%60$ 'a çıkarılarak ekonomiklik sağlanır.

b) Ocaklardan üretildiği şekilde ekonomik olan bir cevherin ekonomikliğini daha da arttırmak.

Örneğin, $\%50 \text{ Fe}$ içeren bir cevherden doğrudan pik demir üretmek ekonomik olmaktadır fakat demir tenörünün $\%50$ 'nin üstüne çıkarılması ekonomikliği daha da artırır.

2.2.1 CEVHER HAZIRLAMA İŞLEMLERİ

KIRMA: Kırıcılar yardımı ile yapılan kaba boyut küçültmedir. Kaba Kırma (ortalama 100 mm tane boyutu) ve ince Kırma (1-10 mm tane boyutu) olmak üzere iki aşamada uygulanır.

ÖĞÜTME: Öğütücüler yardımı ile yapılan ince boyut küçültmedir (0,1 mm tane boyutu altı).

ELEME: Elekler yardımı ile yapılan boyut tasnifidir.

BOYUTA GÖRE AYIRMA: Minerallerin yoğunluk, manyetik, elektriksel ve yüzey özelliklerinden yararlanılarak kısmen birbirinden ayrılmasıdır.

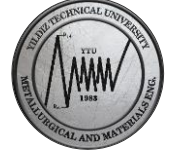
2.2.1.1 KIRMA

Kırma, boyut küçültme işleminin ilk aşamasıdır. Cevherin içerdiği farklı minerallerin birini diğerinden serbest hale getirmek, prosese uygun boyut ya da yüzey alanı veya kullanım amacına uygun boyut sağlamak amacı ile yapılmaktadır.

Kırmada uygulanan kuvvetler; darbe, sıkıştırma veya ezme, kesme ve sürtünme kuvvetleridir. Kırma işlemi için kullanılan cihazlar kırıcı olarak adlandırılır. Tanelere baskı, darbe ve kesme kuvveti uygulayarak onları daha küçük tane boyutlarına indiren mekanik araçlardır.

Kırma makinaları özellikle ürün özellikleri, makina maliyetleri ve enerji kullanımı gibi dizayn özellikleri açısından bir gelişim içindedir. Bu nedenle çok çeşitli şekil, yapı ve boyutlarda makinalar cevher hazırlama işlemlerinde kullanılmaktadır.

Kırma 200-0.5 cm arasındaki tane boyutlarına uygulanmaktadır. 200-10 cm arasında yapılan kırmaya iri kırma; 10-0.5 cm arasında yapılan kırmaya ise ince kırma adı verilmektedir.



Çeneli, konili ve çekiçli kırıcılar cevher hazırlama tesislerinde en yaygın olarak kullanılan kırıcı tipleridir.

İstenilen boyuta kırılmış malzemenin kırma devrelerinden alınması ya da malzemenin boyuta göre sınıflandırılmasında; uygulanan prosese, cevherin yapısına, boyutuna, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişik elekler kullanılır. Bunlar; elek yüzeyinin yapısına göre saç, tel örgülü ve paralel çubuklu elekler; çalışma şekline göre hareketsiz (sabit ızgara ve sabit kavisli elek) ve hareketli (hareketli ızgara, döner elekler, sallantılı elekler ve titreşimli elekler) olarak sınıflandırılmaktadır.

2.2.1.2 ÖĞÜTME

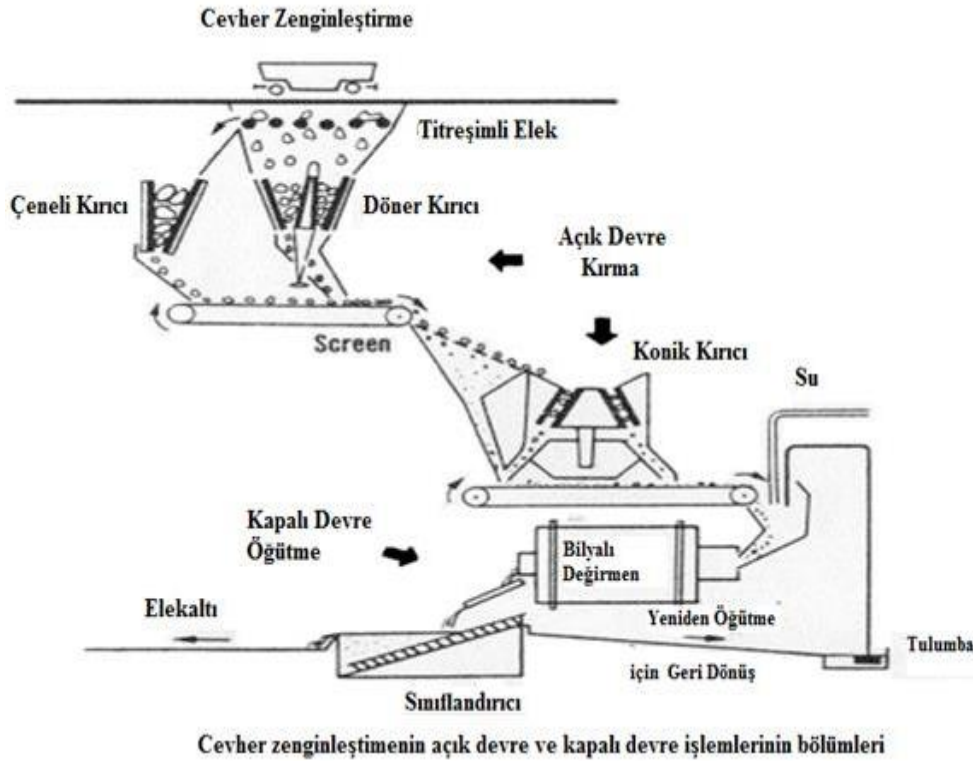
Öğütme, kırma sonrası boyut küçültme işleminin son aşamasıdır. Cevherin içerdiği farklı minerallerin birini diğerinden serbest hale getirmek, prosese uygun boyut ya da yüzey alanı veya kullanım amacına uygun boyut sağlamak amacı ile yapılmaktadır. Öğütmede uygulanan kuvvetler; **darbe, sıkıştırma veya ezme, kesme ve sürtünme kuvvetleridir.**

Öğütme işlemi için kullanılan cihazlar **değirmen** olarak adlandırılır. Değirmenler, öğütme devrelerinde, öğütülecek cevhere ve öğütme sonrası istenilen ürünün boyutuna göre seçilir. **Bilyalı ve çubuklu değirmenler** cevher hazırlama tesislerinde en yaygın olarak kullanılanlarıdır. Öğütme, prosesin akışına ve cevherin durumuna göre **yaş** ya da **kuru** olarak yapılır. Öğütme şekline göre, sistemdeki sınıflandırıcı ve diğer proses makinaları seçilir. Kuru öğütme, yaş öğütme ile karşılaştırıldığında yaklaşık 1.3 kat daha fazla güç gerektirir. İstenilen boyuta öğütülmüş malzemenin öğütme devrelerinden alınması ya da malzemenin boyutuna göre sınıflandırılmasında; uygulanan prosese, cevherin yapısına, boyutuna, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişik sınıflandırıcılar kullanılır. Bunlar; **hidrosiklonlar, mekanik sınıflandırıcılar (spiral sınıflandırıcılar, taraklı sınıflandırıcılar, katı merkezkaç sınıflandırıcılar), havalı sınıflandırıcılar** olarak bilinmektedirler.

2.2.1.3 ELEME

Eleme katı bir malzeme karışımını elekler kullanarak farklı boyutlardaki bileşenlerine ayırma işlemidir. Eleme işleminde kullanılan elekler büyüklüklerine göre sınıflandırılırken "mesh numarası" kavramı kullanılır. Mesh numarası bir elekte birim alan (in^2 veya mm^2) başına düşen delik sayısını göstermektedir.

Eleme ile elek altı ve elek üstü olmak üzere iki ürün elde edilir. Endüstriyel elekler eleminin yapıldığı yüzeyin sabit veya hareketli olmasına göre "sabit elekler" ve "hareketli elekler" olmak üzere iki ana bölüme ayrılır. Sabit eleklerin en basit şekli ızgaralardır. Izgaralar büyük boyutlu malzemelere en uygun olan tiptir. Genellikle eğik olarak yapılırlar ve üzerlerindeki malzemenin aşağı doğru inerken ızgara aralıklarından düşen parçaların ızgara üstünde kalandan ayrılmasını sağlarlar. Hareketli eleklerde tıkanmayı azaltmak amacıyla ızgaralara çeşitli hareketler verilmektedir. Bu hareketler ile malzeme hem bir yöne doğru itilir hem de eleme kolaylaştırılmış olur.

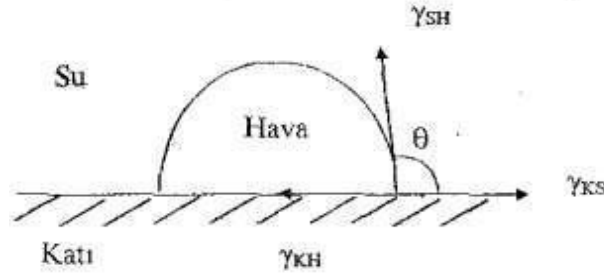


2.2.2 FLOTASYON

Flotasyonun kelime anlamı yüzdürmektir. Cevher hazırlamada ise flotasyon, bir cevherin içindeki çeşitli minerallerden bazılarını su yüzüne çıkararak suyun dibinde kalan diğer minerallerden ayırma yöntemidir. Bu işlemde minerallerin yüzey özelliklerindeki farklılıklardan yararlanılarak ayırma yapılır.

Partiküllerin ıslanabilmesi, flotasyon, aglomerasyon, katı-sıvı ayırımı ve tozun bastırılması gibi pek çok teknolojik prosesi etkileyen önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir. Katı, sıvı ve gaz fazlarından oluşan flotasyon sisteminde katı faz, sıvıya göre gaz fazını tercih ediyorsa, katıya sıvıyı sevmeyen (hidrofobik), gaza göre sıvı fazı tercih ediyorsa, sıvıyı seven (hidrofilik) denir. Hidrofobik mineraller düşük yüzey enerjili minerallerdir (kömür, grafit, kükürt, talk...). Katıların ıslanabilirliği/hidrofobluğu ve yüzebilirliği katı-su ve katı-su buharı ara yüzeyleri, kimyasal bağlar, bulk özellikleri, katıların kristal yapısı ve katının su ile reaksiyona girebilmesi gibi özellikler açısından incelenmiştir.

Katı, sıvı ve hava üçlü sisteminde yüksek temas açısı (θ) katının sıvı tarafından ıslatılmasının minimum olduğu anlamına gelir. Katı, sıvı, hava üçlü sistemindeki kuvvetler Şekil 1'de görüldüğü gibidir. Üçlü fazın dengede olduğu durum Young Eşitliği ile ifade edilmektedir.



$$\text{Young Eşitliği: } \gamma_{KS} = \gamma_{KH} + \gamma_{SH} \cos \theta$$
$$\cos \theta = (\gamma_{KS} - \gamma_{KH}) / \gamma_{SH}$$

Şekil 2. Katı, sıvı, hava üçlü sistemindeki kuvvetler ve Young Eşitliği

Minerallerin veya katıların ıslanma ve yüzebilme karakterlerini deneysel ve ampirik olmak üzere pek çok yöntemle tayin etmek mümkündür. Bu tekniklerden elde edilen sayısal değere sahip parametre “kritik ıslanma yüzey gerilimi, γ_c ’dir. Bu γ_c değerinden düşük sıvı yüzey gerilimlerinde mineral bu çözelti tarafından tamamıyla ıslanmak suretiyle hidrofobluk veya yüzebilirlik özelliğini kaybeder. İyi bir temas açısının (katı-sıvı-hava ara yüzeyleri arasında), yani $\theta > 0$ olması için kullanılan sıvının yüzey geriliminin (γ_{SH}) mineralin γ_c değerinden büyük olması gerekmektedir. Bu da flotasyonun başarılı olmasını gerektiren koşullardan birincisidir.

Düşük yüzey enerjili mineraller ($\gamma_c < 72$ din/cm), Kritik Islanma Yüzey Enerjilerinden (γ_c) daha düşük yüzey enerjili sıvılar tarafından ıslatılırlar. Flotasyon sisteminde iki katının selektif olarak ayrılması katılardan birinin flotasyon çözeltisi tarafından kısmen ıslatılırken veya hiç ıslanmazken diğer katının çözelti tarafından tamamen ıslatılmasına dayanır ($\theta = 0$ hali). Kısmen ıslanan katı, hava kabarcığına tutunarak yüzer.

Minerallerin veya katıların hidrofobluğunu, dolayısı ile ıslanmadığını ve iyi flotasyonu tayin eden γ_c değerinin eldesi için kullanılan birçok teknikten en çok kullanılan iki tanesi "temas açısı ölçümü yöntemi" ve "flotasyon yöntemidir".

Flotasyonun cevher hazırlamada uygulama alanları şunlardır;

Metalik cevherlerin flotasyonu

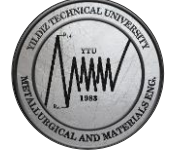
Metalik olmayan cevherlerin flotasyonu Katı yakıtların temizlenmesi

Flotasyonun avantajları şunlardır;

Çok ince taneli cevherlerin zenginleştirilebilmesi Kompleks cevherlerin zenginleştirilmesi

Sonuç ürün tenorunun istenildiği gibi kontrol edilmesi

Flotasyon ile zenginleştirmede minerallerin yoğunluk farkının önemli olmaması.



Flotasyonun dezavantajları şunlardır;

Gravite ve manyetik ayırma yöntemlerine göre pahalı olması

Bazen cevheri aşırı öğütmek gerektiği için şlamda metal kaybının fazla olması ve öğütme giderlerinin artması

Çevre kirliliğine neden olması

2.2.2.1. Flotasyonda Kullanılan Reaktifler

Flotasyonda istenilen minerali veya minerallerin yüzdürülmesi veya bastırılması amacıyla flotasyon ortamına çeşitli reaktifler eklenir. Bu reaktifleri aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

Kollektörler (Toplayıcılar): Yüzdürülmesi istenen mineral veya minerallerin yüzeylerine adsorplanmak suretiyle yüzey özelliklerini değiştirerek onlara hidrofobik (suyu sevmeyen) özellik kazandıran kimyasal maddelerdir.

Köpürtücüler: Flotasyon devrelerinde özel olarak köpük meydana getiren kimyasal maddelerdir. Köpükleştiricilerin temel hedefi yeterli hacim ve dayanıklılıkta bir köpük oluşturabilmektir. Flotasyon hücresinden çıktıktan sonra ise kolayca patlayabilmelidir.

Kontrol Reaktifleri: Flotasyon şartlarını ayarlamakta kullanılan reaktiflerdir.

i) **Bastırıcı Reaktifler:** Flotasyonda yüzmesi istenmeyen mineral veya minerallerin bastırılması amacıyla kullanılan reaktiflerdir. Bu reaktifler mineral yüzeyine kollektör adsorpsiyonunu azaltırlar.

ii) **Aktifleştirici (Canlandırıcı) Reaktifler:** Mineral veya minerallerin yüzeylerine kollektör adsorpsiyonunu arttıran reaktiflerdir.

iii) **Diğer Kontrol Reaktifleri:** Bu gruptaki reaktifler; suyun sertliğini gideren, flotasyona zararlı iyonları bağlayan, pülp içinde bazı minerallerin flokülasyonunu ve bazı minerallerin de dispersiyonunu sağlayan reaktiflerdir.

2.2.2.2. Flotasyon Makineleri

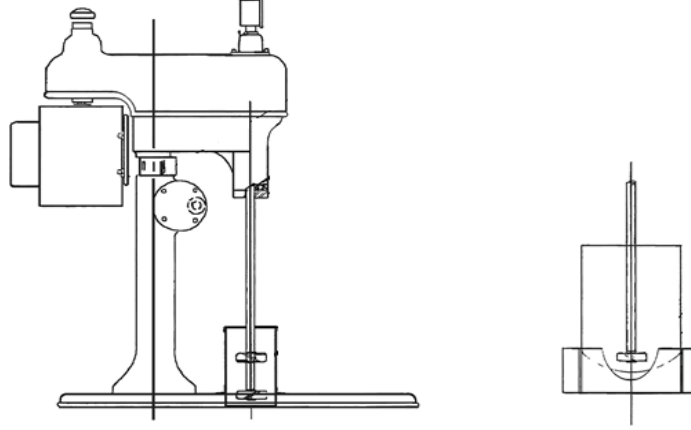
Flotasyon makinaları genellikle seri halinde birbirini takip eden hücrelerden (selül) oluşmuştur. Her hücre bir evvelki hücrenin artığını alarak flotasyon işlemine tabi tutar. Her hücre arasında artığın geçebilmesi için bir bağlantı veya ara yerlerinde de artık akış plakası bulunur. Hücre içindeki pülp hava girişi ve pülpün karıştırılması için üç şekilde gerçekleşir;

Kendi kendine havalandırılmalı mekanik hücre (Ajitasyon) Hava üfleli mekanik karıştırılmalı hücre (Sub-aerasyon) Hava üfleli, hava ile karıştırılmalı hücre (Pnömatik)

Bu özellikler, değişik tipteki hücrelerin yapımında esas alınmaktadır.

Halen endüstride en çok kullanılan hücre tipleri Denver, Fagergren, Humboldt, Massco gibi

firmaların imal ettiği kendi kendine havalandırılmalı mekanik hücre tipleridir.



Şekil 3. Denver flotasyon makinesi

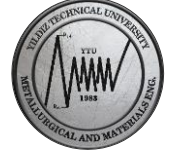
3. DENEYDE KULLANILAN MALZEME VE CİHAZLAR

- Çeşitli Kırıcı ve Öğütücüler
- Elekler ve Eleme Cihazı
- Denver Flotasyon Makinesi
- Pipet, Piset, Emaye Kaplar
- Hassas Terazi
- Reaktifler (Toplayıcı, Köpürtücü)
- Deney Numunesi (İnce Galen Cevheri)

4. DENEYİN YAPILIŞI

4.1 Cevher Hazırlama Deneyi

- ✓ Parçacık boyut dağılımı incelenecek karışımı tartılır ve ağırlığını kaydedilir. Tartılan karışım kırıcıya beslenir ve kırıcı çalıştırılarak kırma işlemini gerçekleştirilir. Kırılan parçacıklar kırıcıdan çıkarıldıktan sonra tekrar tartılır ve ağırlıkları kaydedilir.
- ✓ Elekler, mesh numaralarına göre büyükten küçüğe doğru üst üste sıralanır ve eleme cihazına yerleştirilir. Ardından Elek setinin en üstündeki eleğe kırılmış olan cevher beslenir.
- ✓ Elek setinin vidalarını sıkıştırılır ve cihaz on dakika süreyle çalıştırarak, eleme işlemi gerçekleştirilir.
- ✓ Elek setini makinadan alınarak, her elekte kalan malzeme miktarı Çizelge 1.1'e kaydedilir ve toplam elenmiş madde miktarı Çizelge 1.1'e kaydedilir.
- ✓ Elekleri ve deney düzeneğini temizlenir.



4.2 Flotasyon Deneyi

- ✓ -200 μm tane boyutundaki 200 g galen cevheri tartılıp, flotasyon selülünün hacmine bağlı olarak %20 katı oranı olacak şekilde ayarlanır. Selül, flotasyon makinesine yerleştirilerek makine çalıştırılır ve pülpe karıştırılır. Pülpe 5 dakika boyunca karıştırma işlemi yapılarak kondisyon verilir.
- ✓ Galen cevheri için kullanılan uygun kollektör, pülpe 1-2 damla katılarak karıştırma işlemine 5 dakika daha devam edilir.
- ✓ Yüzeyleri hidrofobik hale gelmiş minerallerin yüzdürülmesi için ortama köpük oluşumunu sağlayan köpük yapıcı, 1 damla eklenir. Köpük yapıcı eklendikten sonra 1-2 dakika daha kondisyon verilir.
- ✓ Son kondisyon süresi sona erdikten sonra flotasyon cihazının hava giriş musluğu açılarak pülpe hava verilir. Yüzeyi hidrofobik hale gelmiş olan mineral veya mineraller hava kabarcığına yapışarak köpük halinde yüzeyde toplanırlar. Köpükler yüzeyden sıyrılarak ayrı bir kaptaki konsantre olarak toplanır ve yüzdürülecek mineralin yeteri kadarı yüzdürüldükten sonra işlem sonlandırılır.

5. İSTENENLER VE ÖDEVLER

1. Deneyin amacı ve yapılışını yazınız.
2. Her bir elek analizinin sonuçları Çizelge 1.1’de verilen çizelgeye kaydedilecektir.

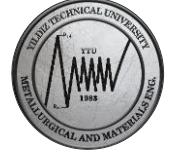
Çizelge 1.1 Elek analizi verileri ve hesaplamaları

Elek Çapı (mm)	Ağırlık		Kümülatif Eleküstü %	Kümülatif Elekalıtı %
	g	%		
Toplam				

3. Deneyler sonucunda yapılan elek analizlerinden faydalanarak giriş ve çıkış ürünlerinin elek analizi çizelgeleri oluşturulacak ve toplam elek altı ile toplam eleküstü eğrileri çizilecektir.
4. Çizilen iki doğruların kesişim noktasından ortalama tane boyutunu tespit ediniz.
5. Teorik ortalama tane boyutunu aşağıdaki formül ile bulup, doğruların kesişim noktasından bulunan ve teorik olarak hesaplanan ortalama tane boyutlarını kıyaslayınız.



2022-2023 Bahar MEM3952 Laboratuvar II
Deney 2: Cevher Hazırlama



$$\Sigma(X.M)$$

Teorik Ortalama Tane Boyutu = $\frac{\Sigma(X.M)}{100}$

X=Elek açıklığı veya çapı (tane boyutu ile aynıdır), M=% tane sınıf ağırlığı

6. Flotasyon öncesi öğütülmüş cevher ile flotasyon sonrası konsantre ve artık ağırlıkları belirlenerek Zenginleştirme oranı bulunacaktır ($Z = \frac{\text{Beslenen Cevher}}{\text{Konsantre}}$).

6. KAYNAKLAR

- [1] Yiğit E., Cevher Hazırlama I, II ders notları, ZKÜ Yayını
- [2] KAYTAZ Y., “Cevher Hazırlama”, İTÜ Maden Fakültesi, 1990
- [3] ERGUNALP F. “Cevher hazırlama prensipleri” , İTÜ Yayınları, 1959
- [4] Zeki ÇİZMECİOĞLU, Üretim Metalürjisi Prensipleri Ders Notları, YTÜ, 2008.

DENEY 3: SOL-JEL YÖNTEMİ

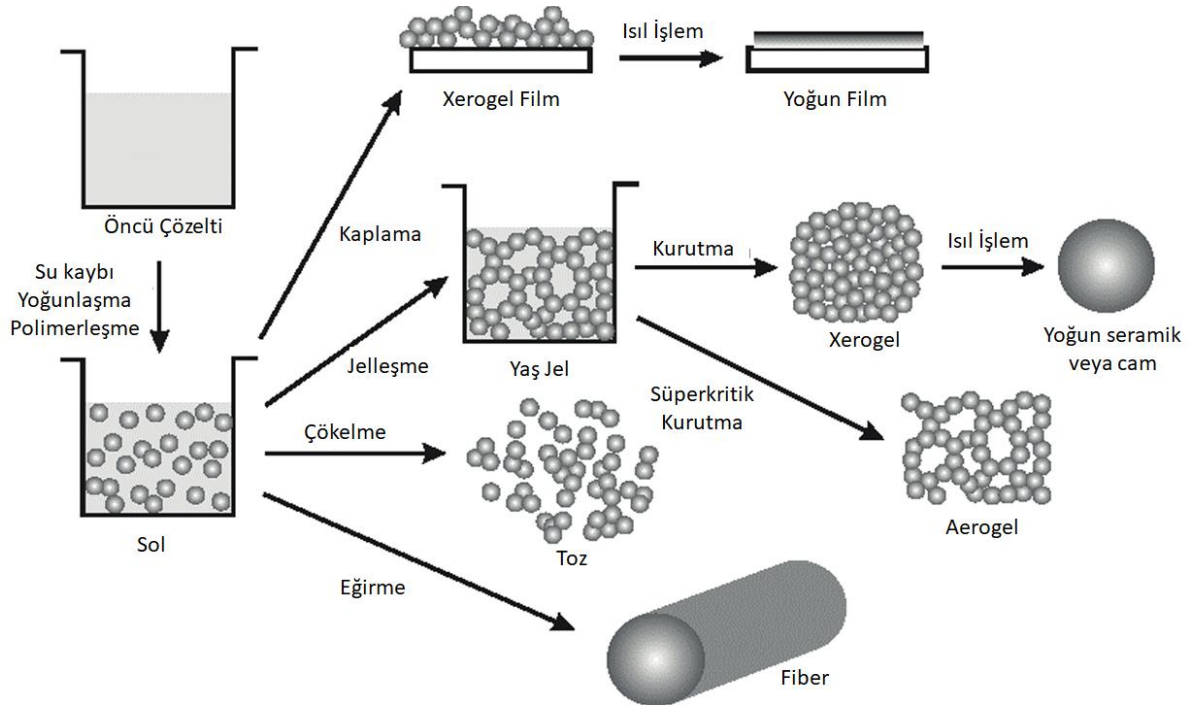
1. DENEYİN AMACI

Bu deneyin amacı, sol-jel tekniği hakkında profesyonel bilgi edinmek ve sol-jel tekniği ile malzeme imalatında uygulamalı deneyim kazanmaktır.

Deney kapsamında sol jel tekniği tanıtılacak ardından sol-jel tekniği kullanılarak seramik esaslı nano toz sentezi ve ince film kaplamaların üretimi gerçekleştirilecektir.

2. TEORİK BİLGİ

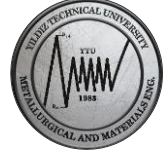
Sol jel yöntemi seramik üretiminde kullanılan kimyasal bir prosestir. İlk olarak 1800'lerde Ebelmanve Graham'ın çalışması ile keşfedilmiştir. 1930'lardan itibaren sol jel yaygın olarak çalışılmaya başlanmış ve 1938'de Almanya'da sol jel prosesi ile ilgili ilk patent alınmıştır. 1943'te Jenaer GlasWerk sol jel yöntemiyle oksit kaplamalar yapmıştır. 1970'lerde oda sıcaklığında cam oluşumu başarıldığında yeniden ilgi çekmiştir. Sol jel yöntemi bir süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir. Sol jel yönteminde ileri teknoloji seramik üretiminde kullanılan malzemelerin mikron altı boyutta, saf reaktif ve düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir olması istenmektedir. Sol jel yöntemi ile nano boyutlu seramik tozu sentezi, ince film seramik kaplamalar, seramik esaslı malzemeler ve fiberler üretilebilir [1-3].



Şekil 1. Sol Jel teknolojisi ve ürünleri [2].

Sol Jel Nedir?

Sol jel terimi sıvı içerisinde dağılmış nanoboyutlu katı partiküllerin (sol) aglomerasyonu sonrasında sıvı içerisinde üç boyutlu ve sürekli bir ağ yapısı oluşturması (jel) prosesini tanımlar [1- 3].



Kolloid Nedir?

Kolloid en az iki farklı fazın (katı, sıvı veya gaz) nano boyutlarda karıştırılmış halidir. Kolloid sürekli bir fazdan ve bu sürekli fazın içerisinde dağılmış olan dispersiyon fazlarından oluşur. Kolloidi oluşturabilecek sürekli ve disperse olmuş faz kombinasyonları aşağıda sıralanmıştır.

Gaz fazda dağılmış sıvı fazı: Aerosol olarak da adlandırılır. Örnek: Sis

Gaz fazda dağılmış katı fazı: Örnek: İsli veya dumanlı hava

Sıvı fazda dağılmış Gaz fazı: Köpükler. Örnek: Traş köpüğü, krem şanti

Sıvı Fazda dağılmış sıvı fazı: Emülsiyon olarak adlandırılırlar. Örnek: Boyalar

Sıvı fazda dağılmış katı fazı: Sol olarak adlandırılır. Örnek: Boyalar

Katı fazda dağılmış gaz fazı: Katı köpükler olarak adlandırılır. Pomice taşı, polistiren köpük

Katı fazda dağılmış sıvı fazı: Jel olarak adlandırılır. Jelatin, jöle

Katı fazda dağılmış katı fazı: Katı sol olarak adlandırılır. Örnek: Renkli Cam

Homojen solüsyonlardan farklı olarak kolloidlerde sıvı içerisine eklenen ikinci faz çözünmez ve iki faz arasında kesin bir ayırım söz konusudur. İkinci faz, nanopartiküllerden ve makro moleküllerden oluşabilir. Dispersiyon fazının boyutları, nanometreden mikrometreye kadar değişebilir [2].

Sol Nedir?

Sol, sürekli fazı sıvıdan, disperse olmuş fazı ise katıdan oluşan yapıdır. Sıvı faz içerisinde disperse olmuş nano boyutlu katı parçacıklar eğer anında çökelmiyorsa, yapı sol olarak tanımlanır. Sol içeride disperse olmuş katı fazı santrifüj gibi dış kuvvetlerle homojen bir şekilde dağıtmak mümkündür.

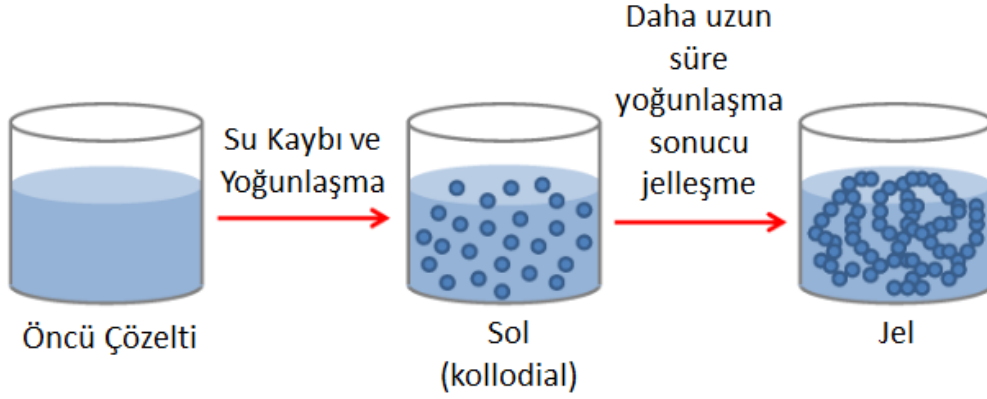
Jel Nedir?

Jel, içerisinde katı ağ yapısını oluşturan nanoparçacıkların 3 boyutlu olarak yerleştiği katıya benzer ve ıslak yapıdır. Jel içerisindeki sürekli faz; nanoparçacıkların oluşturduğu katı ağ yapısı, disperse olmuş faz ise sıvı fazdır. Jellerin hem katı hem de sıvı özellikler gösterirler. Yoğunlukları sıvılara yakınken atomlar arasında katılarda olduğu gibi belirli ilişkiler mevcuttur.

Sol Üretimi:

Solün hazırlanması genel olarak iki yöntem mevcuttur:

- Sıvı içerisinde nanopartiküllerin doğrudan oluşturulması: Sıvı içerisinde çözülmüş olan moleküller sıvıların karıştırılması sonunda daha büyük boyutlu moleküllere dönüşürler. Oluşan makromoleküller, daha sonra, nanoboyutlarda katı partikülleri haline gelirler. Örnek SiO_2 (silica) esaslı nanosol.
- Nanopartiküller (karbon nanotüpler ve kuvantum noktaları gibi) özel üretim yöntemleri kullanılarak oluşturulurlar. Daha sonra nanopartiküller, sıvı faz içerisinde çözündürülür. Homojen dağılımın sağlanması için surfektant adı verilen yüzey modifiye ediciler (polimerler, sabunlar vb) kullanılır.



Şekil 2. Sol ve Jelin şematik gösterimi [3].

Sol Jel Değişimi:

Solün, jele dönüşümü için, sol içerisinde dağılmış olan katı nanoparçacıkların bir araya gelerek ağ yapısı oluşturmaları gerekir. Ağ yapısının oluşabilmesi için yapıda bulunan katı parçacıkların sıvı içerisinde “Brownian Motion” adı verilen ve moleküllerin sıcaklık etkisiyle rastlantısal olarak hareketleri sonucunda çarpışmaları ve çarpışma sonunda yapışmaları gereklidir. Yapışma işlemi yüzeylerinde reaktif gruplar bulunan katı partiküller için çok daha kolaydır. Çünkü çarpışma sonrasında reaktif gruplar bir araya gelerek bağ oluşturabilirler. Yüzeylerinde reaktif grup bulunmayan katı parçacıklar için yapışma gerçekleşmeyeceği için bu tür nanoparçacıkların yüzeylerinin katkı malzemesiyle (Additive) veya yüzeyin soyularak reaktif hale getirilmesi işlemlerinden geçmesi gerekmektedir. Sonuç olarak reaktif olmayan parçacıklar, çarpışma sonunda oluşacak bağ yapısı veya elektrostatik kuvvetlerle bir araya gelecek (reaktif) hale getirilirler.

Sol jele dönüşürken, yapının viskozitesi artar ve jelleşme noktasında yapı akamayacak hale gelir. Jelleşme noktasında parçacıkların oluşturduğu ağsı yapı sıvının tüm hacmi içerisinde yayılmış olduğundan sıvının akma kabiliyeti son bulmuştur. Solün içine jelleştiricinin karıştırılmasından sonra gel oluşumu sonuna kadar geçen süreye “jelleşme süresi” adı verilir [2].

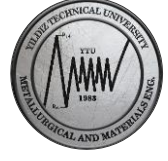
Sol Jel kimyasını etkileyen Faktörler:

Sol jel kimyası aşağıda verilen parametrelerden etkilenir.

- **pH:** Suyun rol aldığı kolloid sistemlerde pH çok önemlidir. Silika jellerin oluşumunda, silikanın hidrolizi sonucunda silanol grupları oluşur. Silanol gruplarının oluşumu pH ‘dan etkilenir. Silanol grupları daha sonra silika nanoparçacıklarının oluşumunu ve ağ yapısının gelişmesini sağlar.

Çözücü sıvı (solvent): Yapıdaki moleküllerin biraraya gelerek nanoparçacıkları oluşturması esnasında nanoparçacıkların çökmemesi çok önemlidir. Bu sebeple ;

- solventin nanoparçacıkları çözebilecek özellikte olması gereklidir. Ayrıca çözücü sıvı nanoparçacıkların ağ yapısını oluşturmaya da yardımcı olarak jelleşmeyi garantiler.
- **Sıcaklık:** Nanoparçacıkların oluşması ve ağ yapısını oluşturmaya süreçlerinin kinetiği sıcaklık tarafından aktive edilir. Sıcaklığın çok düşük olması jelleşme süresini artırırken çok yüksek olması nanoparçacıkların aglomere olarak aşırı büyümesine ve ağ yapısını oluşturamadan çökelmelerine sebep olur.



- **Reaksiyonun Oluşturduğu Isı:** Sol içerisinde oluşan nanoparçacıkların oluşumu ve ağ yapısının meydana gelmesi kimyasal reaksiyonları sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyonların daha hızlanmasına sebep olur.
- **Zaman:** Üretilen jelin tipine bağlı olarak jelleşme basamakları farklı zamanlarda meydana gelir. Daha yavaş oluşan sol jel reaksiyonu sonucunda meydana gelen ürünün özellikleri daha üstündür. Özellikle jelleşme aşamasında reaksiyon ne kadar yavaş ise oluşan jelin iç yapısı daha uniformdur. Bu da daha yüksek mukavemetli ve (eğer o özellikte oluşması isteniyorsa) daha fazla ışıkgeçirgen (transparant) özellikte jelin eldesine imkan sağlar. Daha saydam jel yapısı daha az Rayleigh saçılmasına sebep olduğu için daha az mavimsi görünür.
- **Katalizör:** Sol jel tekniğinde asit (H^+) ve bazlar (OH^-) katalizör olarak kullanılırlar. Katalitik etki asitler ve bazlar için farklı mekanizmalar aracılığı ile sağlandığından, sol jel metodu pH'a karşı duyarlıdır. Katalizör malzeme çok az miktarda kullanılmasına karşın (mg/mL), jelleşme süresini haftalardan dakikalara çeker.
- **Karıştırma:** Sol jel tekniğinde sol'un karıştırılması, kimyasal reaksiyonun uniform bir şekilde oluşması ve sol içerisindeki her bir molekülün reaksiyon için gerekli kimyasala erişebilmesi açısından önemlidir. Bununla birlikte jelleşme aşaması başladıktan sonra karıştırmanın devam etmesi mikro ve makro seviyelerde yarı jelleşmiş ağır parçalanmasına sebep olabilir. Tüm yapının jelleşmesi sonunda gerçekleşse bile jelleşme süresi uzamış olur.

Sol jel uygulamasında; metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitrat, hidroksit, oksit gibi inorganik bileşikler belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilir. Solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması ile solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon oluşur. Taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelir ve bu sürece jelleşme adı verilir. Bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı meydana getirmesiyle jel elde edilir [1-5].

Sol Jel Yönteminin Basamakları

Sol jel yönteminin basamakları:

- Alkoksit hidrolizi
- Polimerizasyon (Peptidleşme)
- Jel eldesi
- Kalsinasyon ve sinterleme

Sol jel sentezinde ilk adım çözelti oluşturmaktır. Bu adımda çeşitli başlangıç maddeleri, uygun çözücülerle karıştırılarak homojen çözeltiler hazırlanır. Çözelti hazırlandıktan sonra nihai ürüne kadar sol jel prosesi; hidroliz, polimerizasyon, jelleşme, ve kalsinasyon/ sinterleme şeklindedir.

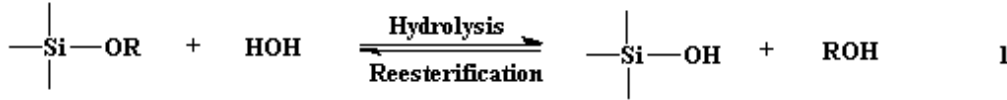
I. Alkoksit Hidrolizi

Alkoksitler, sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak kullanılır. $M(OR)_n$ formülü ile gösterilirler.

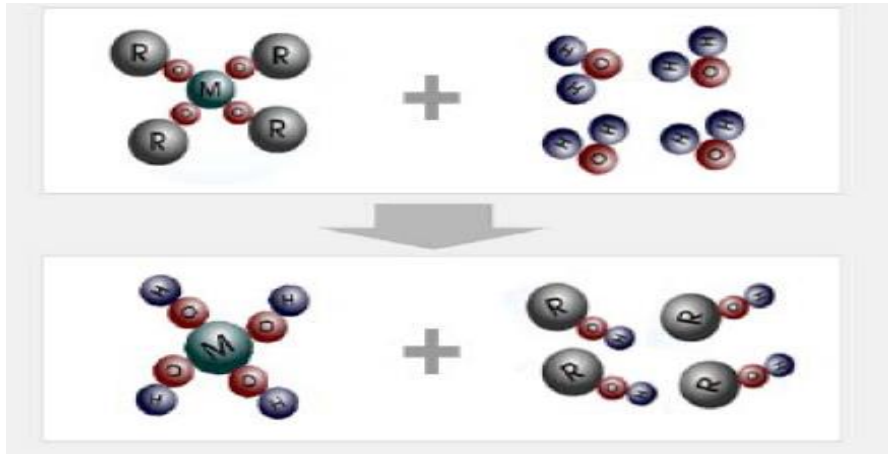
- M; kaplanacak metal malzemeyi,
- R; CH_3 (metil), C_2H_5 (etil) gibi alkil grubunu,
- n; metalin değerine göre değişen değerliğini gösterir.

İçerdikleri yüksek elektronegatif OR grubu sebebiyle, metal alkoksitler yüksek reaktif özellik gösterir. OR'deki alkali grupları değiştirmekle fiziksel özelliklerin kontrolü sağlanır.

Su miktarı, katalizör tipi, çözücü derişimi, sıcaklık faktörleri hidroliz hızını etkiler. Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik, bazik ya da nötr şartlarda su ile hidrolize uğrar. Optimum molar su/alkoksit oranı 100'dür. Bu oran elde edildiğinde alkoksit ile su molekülleri arasındaki mesafe artar. Asit katalizörler, polimerleri hafif bağlarla bağlarken, baz (alkali) katalizörler kuvvetli bağlarla bağlarlar. Distile su ile sıcak ortamda ($>80^\circ C$) çalışıldığında daha kararlı bir kolloid yapı oluşur [1, 5]. Hidroliz reaksiyonu sırasında, sudaki OH^- iyonu ile alkoksitteki OR⁻ iyonu yer değiştirir (Reaksiyon 1).



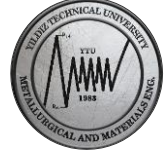
Reaksiyon1. Alkoksitin hidrolizi



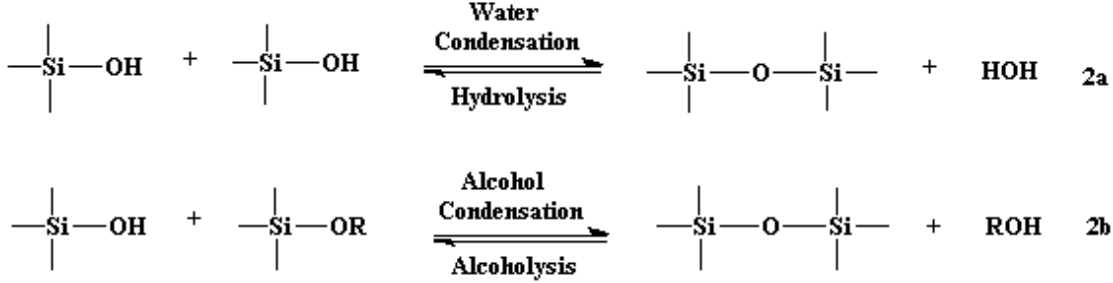
Şekil 4. Alkoksit ve hidrolize olmuş metal molekülü

II. Polimerizasyon (peptitleşme):

Polimerizasyon aşamasında hidrolize olmuş Si-OH molekülleri iki farklı reaksiyonla Si-O-Si (siloksan monomeri) bağlarını oluşturur (Reaksiyon 2a ve 2b). Bu sırada oluşan işlem "kondenzasyon" olarak tanımlanır. Kondenzasyon işlemi, su kondenzasyonu ve alkol kondenzasyonu olmak üzere iki şekilde gerçekleşebilir. Su kondenzasyonunda Si-OH moleküllerinin, Si-O-Si moleküllerine dönüşümü sırasında su açığa çıkarken (Reaksiyon 2a), alkol kondenzasyonunda ise alkol açığa çıkar (Reaksiyon 2b). Hidroliz ve kondenzasyon



reaksiyonları ile polimerik oksit yapısı oluşur. Çözeltideki polimerler kondenzasyon reaksiyonu ile büyürler. Bu solden jele geçiş noktasıdır ve çözeltinin viskozitesindeki artış ile belli olur.

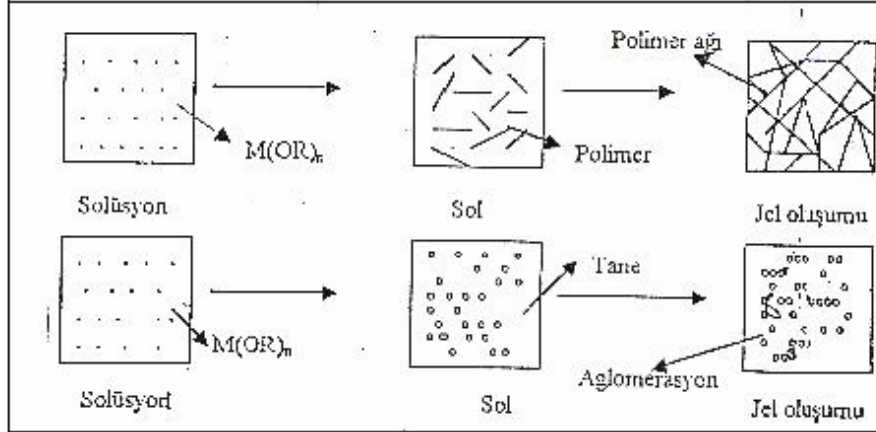


Reaksiyon 2. Kondenzasyon reaksiyonları

Polimerizasyon işleminde çökeltilerin bir çözücü etkisiyle dağıtılması ile sol hazırlanır. Polimerleşmede kullanılan elektrolitler, taneciklere belli bir yük verir. Yüklemenin nedeni, koloidal taneciklerin ancak yüklü oldukları zaman kararlı halde bulunmasıdır. Kullanılacak asit miktarı ise ortamın pH değeri ile ayarlanır [6]. Polimerizasyon bir dekoagülasyon olayıdır. (*Koagülasyon; koloidal taneciklerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek çökmesidir.*) Bir çözelti, negatif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa, OH⁻ iyonları ile (bazlarla), pozitif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa, H⁺ iyonları ile (asitlerle) polimerleştirilir. Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa, peptidleşme meydana gelmez. Yüksek derişimdeki elektrolit, taneleri yüksüz bırakarak peptidleşmeyi önler. Az miktarda kullanıldığında ise verdiği yük yeterli olmayacağından çökelti durumu devam eder [5-6]. Seçilen asit cinsi peptidleşmeyi etkileyen önemli faktörlerden biridir. Asit konsantrasyonu çok düşük olduğunda, elektrik yükü etkisinin sağlanamaz. Bu şart birkaç kuvvetli asidin dışında hemen hemen tüm diğer organik asitlerin sol jel prosesinde kullanımını imkansız kılar.

III. Jelleşme:

Sol içerisinde polimerizasyon ile oluşturulan monomerler bir araya gelerek nanoparçacıkları oluşturmaya başlar [6]. Jelleşme olayı, koloidal taneciklerin şekilleri ile yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Bu dokular jel yapısını meydana getirir. Jel oluşumu, hazırlanmış olan solüsyonun için yeterli küçüklükte sol tanelerini oluşturur. Bu tanecikler yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimi ile aglomera (topaklanma) olarak ya da bir ağısı yapı meydana getirerek, çöktürülmüş katı tanecikleri jel oluşumunu teşekkül eder (Şekil 5). Daha sonra bu ağısı yapıdaki jeller bütün yapıda gitgide yayılarak ve hacimde üç boyuta dağılarak, jel oluşumu tamamlamış olur. [5, 6].



Şekil 5. Polimerizasyon İşlemi

IV. Kalsinasyon ve Sinterleme

Jel kurutulduktan sonra, yoğun seramik malzemesi eldesi için ısıtılardan geçirilir. Jelin yapısına ve oluşum şartlarına göre, ısıtılardan esnasında şu reaksiyonlar meydana gelir;

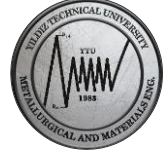
- Tuzların dekompozisyonu,
- Karbonizasyon veya atık organik yanması,
- Kimyasal suyun uzaklaşması,
- Mikro gözeneklerin kaybolması,
- Yoğunlaşma.

Jelleşen yapı her malzeme grubuna göre ergime olmaksızın belli sıcaklıkta ısıtılarak kalsine edilir. Malzemede taneler arası boşluklar azalır. Kalsinasyon ve sinterleme ile malzemenin mekanik özellikleri de artmış olur.

Sol Jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Sol Jel yönteminin avantajları [3];

- Yüksek yüzey alanı ve serbest enerjiye sahip katıların daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesi sağlanır.
- Metal-alkoksit solüsyonlarının kullanımı ile fiber üretimi sağlanır (SiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{OZr-SiO}_2$).
- Sıvı fazdan soğutma ile elde edilemeyen amorf yapıdaki katı cam malzemelerin üretimine imkan sağlar (CaO-SiO_2 , SrO-SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).
- Cam üzerinde ince SiO_2 ve TiO_2 ($\leq 1\mu$) kaplamaların üretimine imkan vermektedir. Kaplanan yüzeylerin, kimyasal, elektrik ve optik özelliklerinin iyileştirilmesi sol-jel yöntemi ile sağlanır.
- Kontrol edilebilir şekil ve boyutlarda toz üretimi sağlanır (silika tozları).
- İkinci fazların ana faz içinde homojen dağılması sağlanabilir (%0,3 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$)



Dezavantajları [3];

- Üretilen tozların maliyeti yüksektir.
- Süreç uzundur ve işlem esnasında büzülme miktarı yüksektir.
- İnce gözenekler yapıda yer alabilir.
- Yapıda kalıntı hidroksit, kalıntı karbon oluşabilir.

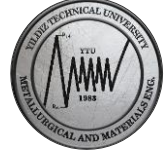
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Alet, Cihaz ve Malzemeler

- Tetra Etil Ortho Silikat (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)
- Amonyum Florit (NH_4F)
- Amonyum Hidroksit (Amonya, NH_4OH)
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
- Saf su
- Çeker ocak
- Hassas terazi
- Manyetik karıştırıcı
- Manyetik balık
- Pipet pompası, pipet ve damlalık
- Beherler
- Kaplama için altlık malzemeler
- Döner tabla
- Güç kaynağı
- Fırın

3.2 Deneyin Yapılışı

Öncelikle sol üretimi gerçekleştirilir. Solün hazırlanmasında 3 mL TEOS ile 5 mL etanol (çeker ocak içerisinde) beherde manyetik karıştırıcı ve manyetik balık kullanılarak karıştırılır (**I. Solusyon**). (Silisyum esaslı alkoksit TEOS, çözülmesi durumunda çözeltilerde hidrolize olabildiği için karıştırma işleminin hava akımı altında yapılması tavsiye edilir.) Daha sonra 5 mL etanol içerisinde 3 mL su çözülür (**II. Solusyon**). Solün oluşturulması için iki farklı katalizörden oluşan solüsyon (Stok Solüsyonu) kullanılır. Stoğun hazırlanması için 1,9 g amonyum florür tuzu (NH_4F) ve 23 mL amonyum hidroksit (NH_4OH) çözeltisi, 100 mL saf suda çözülür. Stok çözeltisinden alınacak 10 damla II. Solüsyona ilave edilir. Son olarak karışmaya devam eden I. Solüsyona, II. Solüsyon yavaş bir şekilde ilave edilir. II. Solüsyonun ilavesi sırasında, transparant olan I. Solüsyon giderek beyazımsı ve opak bir hale gelir. Bu soldeki moleküllerin polimerizasyonu sonucunda büyümesi ve nanopartiküllerin oluşması sebebiyledir. Polimerizasyon işlemi sonrasında solüsyona tutulan ışığın bir kısmı



nanoparçacıklar tarafından yansıtıldığı için (Tyndall Effect) yapı opak (sütümsü) olarak görünür. Solün hazırlanmasında kullanılan TEOS; SiO₂ (silika) kaynağıdır, su kaybı sağlarken, etanol; TEOS ve suyun karışmasına yardımcı olan solventtir. Hidroliz reaksiyonu sırasında, baz (alkali) esaslı amonyum hidroksit (NH₄OH), katalizör olarak davranarak Si-OH bağlarının oluşumunu hızlandırır. Amonyum florit tuzu, kullanılmaması durumunda da hidroliz işlemi gerçekleşmesine karşın, amonyum floritte bulunan florit iyonu ile reaksiyon hızı daha da artırılır. Polimerizasyon miktarı arttıkça solüsyonun viskozitesi artar. Jelleşme öncesinde solden damlalıklarla alınarak döner tabla üzerinde bulunan altlıklara döndürme kaplama (spin coating) işlemi veya altlığın sol içine daldırılması ve çekilmesi ile daldırma kaplama (dip coating) işlemi gerçekleştirilir.

Daldırma Kaplama (Dip Coating):

Daldırma yöntemi ile kaplama, alt malzemenin kaplanabilmesi için bir solüsyon içerisine alt malzemenin daldırılması ve sabit hızda, kontrollü sıcaklıkta ve atmosferik koşullarda geri çekilmesi işlemidir.

Kaplama kalınlığı;

- Alt malzemeyi geri çekme hızına
- Alt malzemenin yüzey gerilimine
- Çözeltinin yoğunluğuna ve viskozitesine bağlıdır.

Daldırma yöntemi ile kaplamanın aşamaları;

1. Altlığın çözeltiliye daldırılması
2. Altlığın çözeltiden çıkarılması
3. Altlığın yüzeyindeki çözeltiden çözücünün buharlaştırılması

Döndürme Kaplama (Spin Coating):

Döndürme Kaplama ince filmlerin üretiminde kullanılmaktadır. Tipik olarak proses bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 dev/dak) döndürülmesi esasına dayanır. Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur.

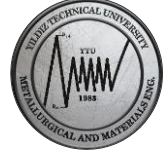
Nihai film kalınlığı ve kaplamanın kalitesi:

Çözelti özellikleri:

- viskozitesine,
- kuruma hızına,
- katı oranına ve
- yüzey gerilimleri ile

İşlem şartlarına:

- devir,
- hızlandırma vb. bağlıdır.



Tipik olarak kaplama işlemi üç adımdan oluşur.

1. Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması
2. Yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması ve yayılması ve
3. Kurutma ile çözücünün buharlaştırılması sağlanır ve jelleştirme ile kaplama işlemi tamamlanır.

Jelin Kurutulması ve Kalsinasyonu ile Nanoboyutlu Toz Üretimi:

Son olarak kalıba dökülen sol/jel 15 dakika sonunda tamamen jelleşir. Jelin kurutulması (yan ürün olan su veya alkolün uzaklaştırılması) ve kalsinasyonu ile nanoboyutlu SiO₂ tozu elde edilmiş olur. Kalsinasyon işlemi sonunda fırından alınan toz havanda öğütülerek nihai toz ürün elde edilmiş olur.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kurutma ve kalsinasyon öncesinde jel ürün tartılır. Kurutma ve kalsinasyon sonunda tekrar tartılır. Böylece numunede oluşan ağırlık kaybı, % Ağırlık Kaybı olarak hesaplanır.

Deney sonunda soldan başlayarak jel üretimi sağlanmalıdır. Daha sonra elde edilen jelin kurutulması ve kalsinasyonu ile oksit esaslı nanotoz elde edilmelidir. Hazırlanan solün daldırma kaplama ve döndürme kaplama teknikleri kullanılarak altlıklar üzerinde SiO₂ film oluşturulmalıdır. Kaplama sırasında her iki yöntem için etken parametreler (çözelti viskozitesi, kaplama hızı vb.) değiştirilerek bu parametrelerin kaplama kalitesine etkisi gözlenmelidir. Deney sonunda öğrenciler aşağıda sıralanan pratik ve teorik çıktıları öğrenmiş olacaklardır:

- Kolloidal sistemler
- Sol Jel tekniğinin temel prensipleri
- Sol Jel kaplamalar
- Kaplama tabakalarının karakterizasyonu
- 5.Sol Jel tekniği ile nano toz sentezi
- 6.Deney sonuç raporunun hazırlanması (teorik bilgi, deneysel çalışma, sonuçlar, referanslar)

5. KAYNAKLAR

1. İnternet kaynağı: URL: <http://www.aerogel.org>
2. İnternet kaynağı: URL: <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>
- 3.Yrd.Doc. Dr. Atilla EVCİN, Sol Jel Prosesleri Ders Notları, www2.aku.edu.tr/~evcin/
4. James S. REED, Principles of Ceramics Processing, 2nd edition. 1995. Wiley Publishing, ISBN 978-0-471-59721-6
5. Pierro Alain C., 1998, Introduction to Sol Gel Processing.Springer Publishing, ISBN-978-0-7923-8121-1
6. John. D. Wright, Nico A. J. M. Sommerdijk, Sol Gel Materials Chemistry and Applications. Taylor and Francis Group, ISBN 978-90-5699-3269

DENEY 4: GERİ DÖNÜŞÜM

1. DENEYİN AMACI

Deneyin amacı; hurdadan, ikincil alüminyum üretim prosesleri hakkında öğrenciyi bilgi sahibi hale getirmektir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. TEMEL TANIMLAR

Atık (Waste): Bertaraf edilen ya da bertaraf edilmesi gerekli olan maddeler ve materyallerdir.

Tekrar Kullanım (Reuse): Atıkların toplama ve temizleme dışında hiçbir işleme tabi tutulmadan aynı şekli ile ekonomik ömrü doluncaya kadar defalarca kullanılmasıdır.

Geri Dönüşüm (Recycling): Parçanın ömrü tamamlandığında malzemelerinin tekrar hammadde olarak üretim sürecine kazandırılması işlemleridir.

Geri Kazanım (Recovery): Tekrar kullanım ve geri dönüşümü de kapsayan; atıkların özelliklerinden yararlanılarak içindeki bileşenlerin fiziksel, kimyasal veya biyokimyasal yöntemlerle başka ürünlere veya enerjiye çevrilmesidir.

Geri Dönüşüm Oranı (Recycling Rate): Geri dönüşüm işlemleri sonucunda üründen ayrılan ve geri dönüştürülme olanağı olan malzemelerin ürün ağırlığına oranıdır.

2.2. ALÜMİNYUM GERİ DÖNÜŞÜMÜ

Hurdadan alüminyum eldesi için kullanılan belli başlı hurdalar şunlardır;

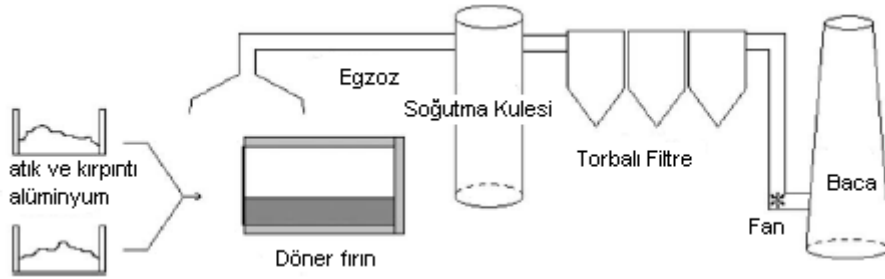
- İçecek kutuları,
- Folyolar, kek ve pasta kapları, bazı mutfak kapları,
- Levhalar,
- Alüminyum pencere profilleri,
- Bahçe mobilyaları ve benzeri eşyalar
- Kablolar
- Havacılık kaynaklı hurdalar
- Otomotiv kaynaklı hurdalar
- Döküm, ekstrüzyon, talaşlı işleme gibi imalat süreçlerinin iç hurdaları



Şekil 1. Alüminyum hurdalarına örnekler

Ayrıştırma tesislerine diğer ambalaj atıkları ile birlikte getirilen kirliliği ve üzeri boyalı veya kaplı kullanılmış alüminyum konveyör bandına konur. Konveyör boyunca alüminyum bazı büyük

mıknatıslardan geçirilir. Bu şekilde çelik veya diğer metaller ayrıştırılır. Diğer malzemelerden ayrıştırılan alüminyum kutular ve malzemeler ezilir ve balyalama makinesi ile balyalanır. Balyalanmış alüminyum, üretim tesisine gönderilir. Balyalamanın temel nedeni taşıma maliyetini en aza düşürmektir. Balyalanmış alüminyum aşırı nem içerebilir. Nem fırında patlamalara neden olur. Bunu önlemek için önce balyalar parçalanır. Alüminyum daha sonra üzerinde bulunan tüm boyaların, nemin ve kirliliklerin giderilmesi için sıcak fırına konur. Fırında alüminyum üzerindeki boyalar ve kaplamalar giderilinceye kadar ısıtılır. Daha sonra külçe haline getirmek için döner fırına konur ve 720 °C'ye kadar ısıtılır. Katı alüminyumun tam olarak ergimesi için karıştırılır. Oluşan gazlar güçlü fanlarla ortamdaki giderilir. Gazlar önce soğutulur ve sonra torbalı filtrede partiküller bertaraf edilir. Arıtılmış gazlar yüksek bir bacadan atmosfere atılır. Ergiyik hale gelen alüminyum fırının tabanında toplanır ve buradan alınarak kalıplara dökülür. Çeşitli işlemlerden sonra tekrar alüminyum kutu veya diğer alüminyum malzeme üretiminde kullanılır.



Şekil 2. Alüminyum geri dönüşümünde kullanılan bir ünitenin şeması

Kullanılmış alüminyum geri kazanılarak sadece katı madde miktarı azaltılmaz aynı zamanda boksit madeni doğal kaynağı ve enerji korunmuş olur.

Bir ton kullanılmış alüminyumdan alüminyum üretildiğinde;

- 1.300 kg boksit,
- 15.000 litre soğutma suyu,
- 860 litre proses suyu daha az kullanılır.
- 2.000 kg CO₂ ve 11 kg SO₂ emisyonu daha az oluşur.

Hurdadan alüminyum üretimi için gereken enerji, boksit madeninden üretim için gerekli enerjinin 20'de biridir. Böylece önemli oranda enerji kaynağı korunmuş olur. Kullanılmış alüminyum geri kazanılıp üretime sokulduğunda %99 oranında baca gazı kirlenici emisyonu azalır. Kullanılmış alüminyum geri kazanılması demek, daha az enerji ve hammadde tüketimi demektir. Kullanılmış alüminyumdan alüminyum üretilerek sera gazı emisyonu %95 ve atık su kirlenmesi %97 oranında azaltılabilir.

2.3. DEMİR-ÇELİK GERİ DÖNÜŞÜMÜ

Demir, yer kabuğunda en çok bulunan 3. metaldir. Demir metali, demir cevherlerinden elde edilir ve doğada nadiren elementel halde bulunur. Metalik demir elde etmek için, cevherdeki katışıkların (kimyasal indirgenme yoluyla uzaklaştırılmaları gerekir. Demir, aslında büyük ölçüde karbonlu bir alaşım olarak kabul edilebilecek olan çelik yapımında kullanılır. Demir, karbonla birlikte 1150-1200°C sıcaklığa kadar ısıtıldığında oluşan sıvı ergiyik %96,5 demir ve %3,5 karbon içeren bir alaşımdır ve dökme demir veya pik olarak adlandırılır. Bu ürün ince detaylı şekiller halinde dökülebilirse de, içerdiği karbonun çoğunu uzaklaştırmak amacıyla dekarbürize edilmediği sürece, işlenebilmek için fazlasıyla kırılığandır. Genel olarak

yerkabuğunda bulunan demir filizleri (cevherleri) hematit, limonit, götit, manyetit, siderit ve pirittir.

Genel hurda tipleri:

- Dönen hurda; kimyasal analizi çok iyi bilinen çelikhane, dökümhane, haddehane gibi birimlerden gelen yüksek kaliteli hurdalardır.
- Piyasa hurdası; çok az kükürt ve fosfor içeriği olan ve özellikle otomobil kaportalarından gelen hurdalardır.

Hurdalarda dikkat edilmesi gereken yabancı maddeler demirden daha düşük oksijen afinitesine sahip olan maddelerdir. Bunlardan özellikle dikkat edilmesi gerekenler bakır ve kalaydır.

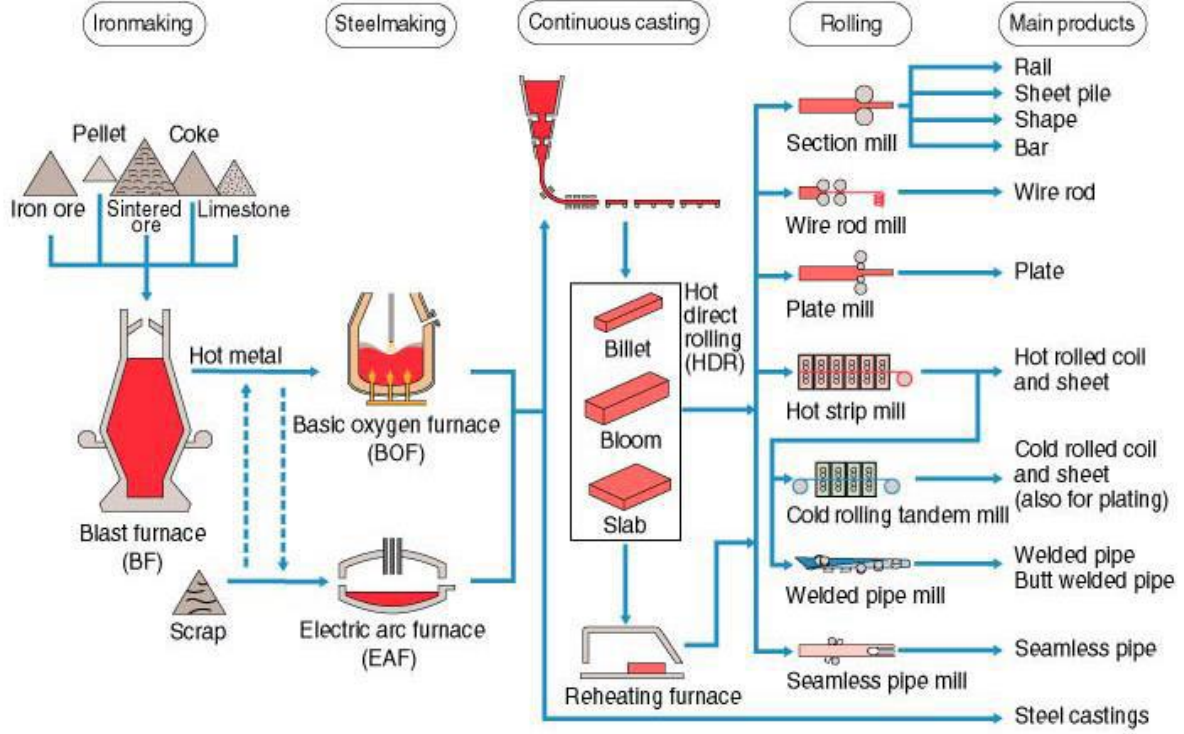


Şekil 3. Demir-Çelik hurdalarına örnekler

Demir-Çelik endüstrisinde hurdadan geri dönüşüm elektrik ark fırınlarında gerçekleştirilir. Elektrik ark ocağı demir çelik üretiminde bir alternatiftir. Temel oksijen metodunun aksine elektrik ark ocağı sıcak metal kullanmaz. "Soğuk" metal ile doldurulur (bu da normal olarak hurda çeliktir). Hurda çelik elektrik ark ocağına üstten vinçle boşaltılır, ardından ocağın kapağı örtülür. Bu kapak ark ocağına indirilen üç tane elektrot taşır. Elektrotlardan geçen elektrik, bir ark oluşturur ve açığa çıkan ısı hurdayı ertirir. Bu işlemde kullanılan elektrik miktarı 100.000 kişilik bir şehrin ihtiyacını karşılayacak kadar fazladır. Ergitme prosesinde diğer metal alaşımlar gerekli kimyasal kompozisyonu sağlamak için ilave edilir. Çeliği saf hale getirmek için ayrıca oksijen de üflenir.



Şekil 4. Çalışmakta olan bir elektrik ark ocağının görüntüsü



Şekil 5. Demir-Çelik üretiminin genel akım şeması

2.4. BAKIR GERİ DÖNÜŞÜMÜ

İkincil bakır üretimi için genellikle şu hurdalar kullanılmaktadır;

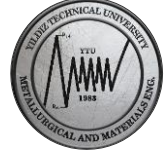
- Filmaşınlar
- Isı deęiřtiriciler
- Bakır borular
- Kablolar ve elektrik bağlantı parçaları
- Elektrik motoru, jeneratör, trafo bobinleri
- Çeşitli bakır sac ve levhalar



Şekil 6. Bakır hurdalarına örnekler

Hurdadan bakır üretimi iki şekilde yapılmaktadır;

1. Özel bir ikincil bakır fırınında yapılan üretim. En az %60 bakır ve çok oksitlenmiş bakır içeren atık/hurdaların geri dönüştürülmesinde kullanılır.
2. Birincil bakır üretiminin ergitme kademesinde şarjın bir kısmı olarak yapılan üretim. %90'ın üzerinde bakır içeren hurdaların geri dönüştürülmesinde kullanılır.



Şekil 7. Yukarıda adı geçen ikinci yöntemin akım şeması

- Hurdadan elde edilen bakırın maliyeti, cevherden elde edilen bakırdan daha düşüktür. 1 ton bakırın hurdadan geri dönüştürülmesi ile cevherden eldesi arasında %85’lik bir enerji tasarrufu sağlanmaktadır.
- Dünyada bilinen rezervlerin % 12-13’ünün kullanıldığı göz önüne alınırsa rezervlerinin ömrünün kısıtlı olduğu görülmektedir. Bu sebeple geri dönüşüm ile hammadde kaynaklarının ömrü uzatılmaktadır.
- Atıkların, katı atık sahalarına gömülmesi, bu sahaların hızlı bir şekilde dolması ve atıkların uzaklaştırılması için çok maliyetli bir işlem olması açısından geri dönüşümle üretim bu maliyetleri bertaraf etmekle beraber hammadde olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır.
- Geri dönüşüm esnasında daha düşük miktarda gaz ve toz açığa çıktığı için çevre dostu bir sistemdir.

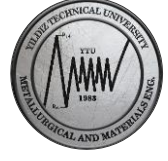
3. DENEYDE KULLANILAN MALZEME VE CİHAZLAR

Malzemeler:

- Alüminyum hurdası
 - Kalın hurda (Döküm parçalarından kesilen atıklar ve benzeri parçalar)
 - İnce hurda (İşleme talaşları)
- Flaks (Bileşim ve oranlar deney esnasında verilecektir.)

Cihaz/Techizat

- Ergitme potası
- Ergitme fırını
- Hidrolik pres
- Silindirik çelik kalıp
- Etüv
- Hassas terazi



- Metal döküm kalıbı

4. DENEYİN YAPILIŞI

İlk olarak önceden belirlenen toplam ergitme miktarının çoğunluğunu oluşturacak kalın hurda tartılıp, ergitme potası içinde fırına yerleştirilir ve 720°C'da ergitilir. Bu ergitme ile pota içerisinde bir sıvı metal havuzu oluşturulur. Kalın hurdaların ergimesi esnasında ince hurda talaşlar silindirik çelik kalıp içerisinde hidrolik pres kullanılarak briketlenir. Bu noktada pres sıkıştırma basıncı ve briketlerin doluluk oranı hesaplanacaktır. Ergitme postasına yerleştirilmeden önce briketler etüvde bir süre ön ısıtma işlemine tabi tutulur. Ön ısıtma süresi ve sıcaklığı deney esnasında belirlenecektir. Sonrasında briketler pota içerisine sıvı metal havuzuna eklenir. Briketlerin ergime sürecinde flaksı oluşturacak toz kimyasallar hassas terazide tartılarak bir kap içinde karıştırılır. Bu karışım pota içine eklenir ve bir çubuk vasıtasıyla sıvı metale karıştırılır. Yaklaşık on dakikalık bir fırın içinde bekletmenin ardından sıvı alüminyum metal kalıba dökülerek katılaştırılır. Ardından dökülen metal tartılarak toplam ergitme ve geri dönüşüm verimi hesaplanacaktır.

5. İSTENENLER VE ÖDEVLER

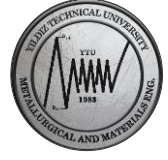
Gerekli hesaplamalar öğrenciler tarafından deney sürecinde gerçekleştirilecek ve her deney sonu istenen ödev/ödevler öğrencilere bildirilecektir.

6. KAYNAKLAR

1)<http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8007620E7D5602E8B856E08843ECBADB> (Erişim Tarihi : 10.09.2020)

2)http://celik.org.tr/wp-content/uploads/2016/12/4-TCUD-Curuf_Rapor.pdf (Erişim Tarihi: 10.09.2020)

3)<http://www.brighthub.com/environment/green-living/articles/66929.aspx> (Erişim Tarihi: 10.09.2020)



DENEY 5: BİYOSERAMİK DOKU İSKELESİ ÜRETİMİ

1. DENEYİN AMACI

Bu deneyin amacı, seramik malzemeleri ve sert doku uygulamalarında kullanılmak üzere, 3-boyutlu seramik esaslı doku iskelelerinin üretimini öğrenmektir.

2. TEORİK BİLGİLER

İnsan vücudundaki dokuların kendilerini belirli bir yapım ve yıkım döngüsü sayesinde yenileyebilme kabiliyetleri bulunmaktadır. Fakat yaş faktörü, travma, hastalık gibi sebeplerden dolayı bu döngü bozulabilir. İskelet sistemimizdeki “remodelling” olarak adlandırılan bu yeniden yapılandırma sistemi bozulduğunda kemik doku kendini tamir edemez ve böylece eski fonksiyonlarını kaybeder.

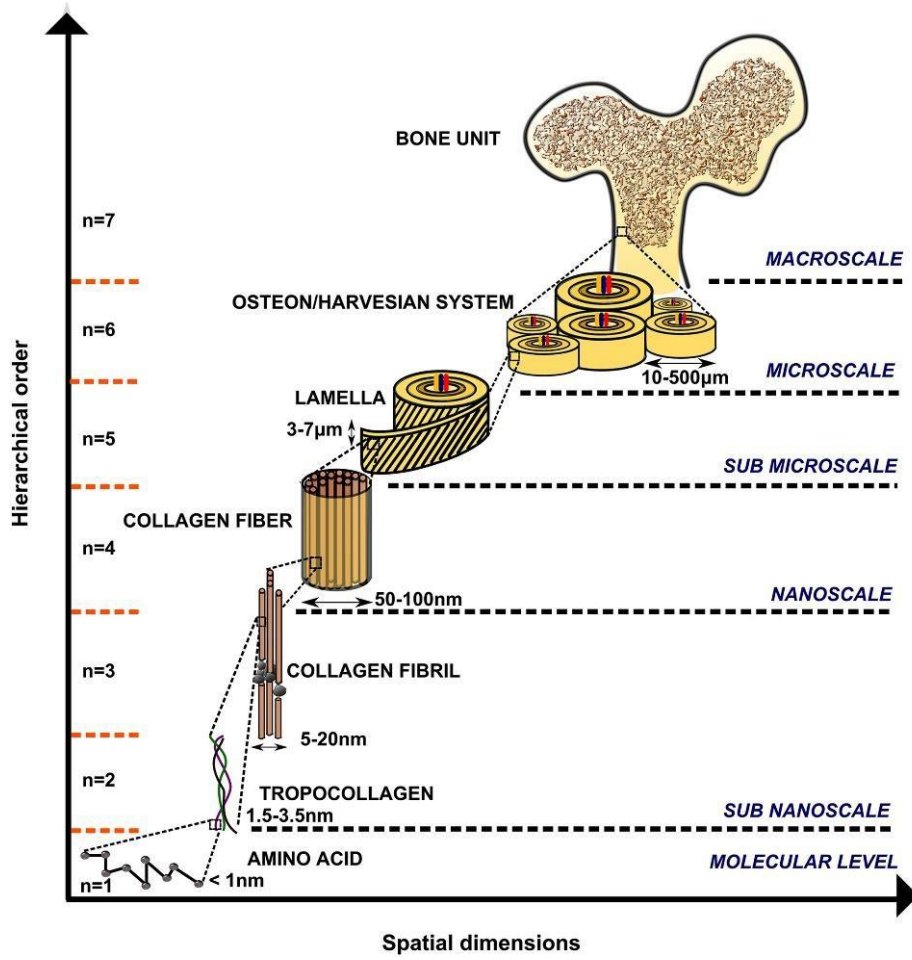
Yaşam kalitesini düşüren bu gibi durumlarda kemik rejenerasyonunu desteklemek ve kemiğin eski özelliklerini yeniden kazandırmak adına uygulanan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan biri de “doku iskeleleri” nin kullanımudur. Bu uygulamanın amacı, kemik kaybını gidererek kayıp kemik dokusunun yeniden oluşmasını sağlamaktır. Bu uygulamalarda doku ile uyumlu sentetik ya da doğal kaynaklı malzemeler kullanılmaktadır.

2.1 KEMİĞİN YAPISI

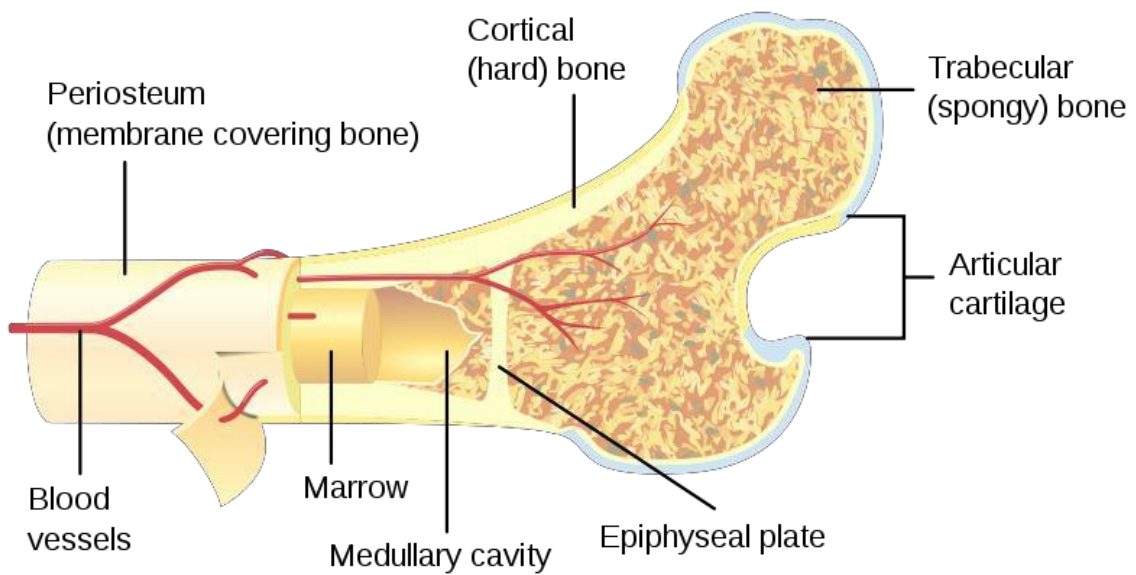
Kemik, makro düzeyden nano düzeye kadar iyi bir şekilde organize olmuş doğal bir kompozit yapıdır (Şekil 1). Kemiğin organik kısmının temel bileşeni kollajen (polimer) ve inorganik kısmının temel bileşeni ise hidroksiapatit (seramik) mineralidir. En önemli iki kemik tipi kortikal ve süngerimsi kemiktir. Kortikal kemik (Şekil 2), yüksek mekanik mukavemete sahip yoğun bir yapıdır ve kompakt kemik olarak da bilinir. Süngerimsi veya trabeküler kemik (Şekil 2), femur gibi uzun kemiklerin uçlarında veya kısa kemiklerde kortikal kemiğin sınırları içinde bulunan gözenekli bir yapıdadır [1].

Kortikal kemik, tüm vücudu destekleyen sert, katı ve yoğun korteks tabakasını oluşturur. Periosteum adı verilen bir dış katmana ve endosteum adı verilen bir iç katmana sahiptir. Osteon/Havers sistemi kortikal kemiğin fonksiyonel birimidir. Kan damarlarını çevreleyen merkezdeki havers kanallarından oluşur ve haversian kanalı, eşmerkezli lamel tabakaları ile çevrilidir. Kemik matrisi (lamel denilen ince tabakalar, 3-7 µm genişlik) osteoblast adı verilen kemik yapıcı hücreler tarafından oluşturulur. Osteoblastlar, kemik iliğinin mezenkim kök hücrelerinin (MSC) farklılaşmasıyla oluşur. Yeniden modelleme işlemi, kemik matrisinin emilmesinden sorumlu olan osteoklastlar tarafından başlatılır [2].

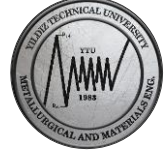
Osteoporoz, kemik yıkımının kemik yapımından daha hızlı meydana gelmesi sonucu ortaya çıkan bir hastalıktır. Bu hastalık trabeküllerin incelmeye neden olarak toplam kemik yoğunluğunda ve mukavemetinde bir azalmaya yol açar. Hastalık sonunda özellikle kalça, bilek, diz ve omurgada kemik kırılması meydana gelir [1].



Şekil 1 Çeşitli uzunluk ölçeklerinde kemiğin hiyerarşik düzenlenmesi [2]



Şekil 2 Kemiğin kesiti [3]



2.2 KEMİK ONARICI BİYOMALZEMELER

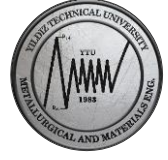
Kemik, minerallerin homeostazisinde (dengelenmesinde) önemli bir rol oynar. Bu minerallerin en önemlileri fosfat ve kalsiyum iyonları kemikte depolanır ve gerektiğinde kana salınabilir. Kemiklerin bir diğer önemli işlevi, hareket, yük taşıma kapasitesi ve vücudun iç organlarının korunmasıdır. Kemik dokusu dinamik ve yüksek oranda vaskülarize olmuş bir dokudur. Çoğu kırık herhangi bir cerrahi müdahale gerektirmez. Ancak büyük kemik defektleri ve kaynamayan kırıklarda cerrahi müdahale gerekir. Kemik yüksek rejeneratif özelliği bireyin ömrü boyunca devam eden bir süreçtir. Hasarlı dokuların tedavisi, bir otogreft veya bir allogreft kullanılarak gerçekleştirilebilir. Altın standart olarak kabul edilen otogreftler kişinin kendisinden alınarak hasarlı dokuya implante edilen yapılardır. Kişinin kendisinden alınan kemik grefti vücuda daha hızlı entegre olarak kontaminasyon riskini azaltır. Öte yandan; kan kaybı, daha uzun cerrahi zaman, enfeksiyon ve sınırlı miktarda greft materyali sağlanması nedeni ile otogreftlerin çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Allojenik kemik greftleri bir başka insandan alınarak implante edilen greft yapılarıdır. Bu yapılar osteoindüktivite ve osseointegrasyon sağlamalıdır. Osteokondüktivite, kemiğin büyüyebileceği anlamına gelir. Osteoindüktif özelliğe sahip greftlerde, greft yüzeyine veya gözeneklere, kanallara veya borulara doğru süngerimsi kemik oluşumu gerçekleşir. Osseointegrasyon ise kemik ve implant arasındaki bağlanma ile ilgilidir. Bir greftin uygun şekilde yerleştirilmesi, greftin tipi ve yerleştirme bölgesi gibi birçok faktörden etkilenir.

Biyolojik greftlerin yerine geliştirilen çeşitli sentetik greftler de bulunmaktadır. Geçmişte biyo inert malzemelerin geliştirilmesi üzerine durulurken günümüzde biyolojik moleküller ile bağlanabilen biyoaktif malzemelerin geliştirilmesi üzerine durulmaktadır. Otolog ve allojenik greft yerine kullanılacak malzemeler; biyoaktif seramikler, biyoaktif camlar, biyolojik veya sentetik polimerler ve kompozitler olarak sıralanabilir. Bu malzemelerde enfeksiyon veya çevresel streslere yetersiz uyum gibi nakil ile ilgili problemlerden kaçınmak daha kolaydır. İdeal malzemenin biyolojik doku ile tamamen yer değiştirmesi beklenmektedir.

Doku iskelesi terimi, hücrelerin dokuları ve organları yenilemesi için uygun bir ortam sağlayan üç boyutlu (3B) biyomalzemeler için kullanılır. Doku iskelelerinin üretim amacı doku iyileşmesini doğal olarak simüle etmek için hücrelere rejeneratif sinyaller gönderilmesini sağlamaktır. Doku iskelelerinde en önemli husus iskelelerin 3B yapılarıdır. Birbiri ile bağlantılı porlar ve yüksek porozite; 3B doku yenilenmesine, hücre büyümesine, hücre çoğalmasına ve farklılaşmasına ve atıklar ile parçalanma ürünlerinin difüze olmasına izin verir. Gözenek boyutu hücrelerin yer değiştirmesine izin verecek kadar büyük, ancak hücrelerin iskeleye bağlanmasına izin verecek kadar küçük olmalıdır. İskelenin parçalanması doku yenilenmesi kadar uzun sürmelidir. Bu nedenle, kemik dokusu için ideal bir iskelenin osteokondüktif, biyobozunur ve uygun mekanik özelliklere sahip olması gerekir.

2.2.1 Kullanılan Malzeme Türleri

Tarihsel açıdan, birinci nesil biyomalzemelerden beklenen temel özellik biyoyumluluk iken, ikinci nesil biyomalzemelerden beklenen özellik biyo-etkileşimdir. Üçüncü nesil biyomalzemeler ise biyo-tepkiseldir, örneğin genleri, hücrelerin çoğalması ve farklılaşmasını aktive edebilirler. Günümüzde kemik dokusu iskelesi üretimi için kullanılan malzemeler



inorganik malzemeler ile doğal veya sentetik polimerlerdir.

Polisakkaritler (nişasta, aljinat, kitin/kitosan, hiyaluronik asit türevleri gibi) veya proteinler (soya, kollajen, fibrin jelleri, ipek gibi doğal malzemeler, hücre yapışmasına ve fonksiyonuna yardımcı olur. Ancak, patojenik safsızlıklar nedeni ile immunojenisite ortaya çıkabilir ve mekanik özellikler ile biyoboznurluğun kontrol edilmesi daha zor olabilir.

Poli (laktik asit) (PLA) ve poli (glikolik asit) (PGA) gibi sentetik polimerler ve bunların kopolimerleri, hücre transplantasyonunda ve doku mühendisliği için iskelelerde üstün mekanik özellikleri ve bozunma hızlarının kontrol edilebilmesi nedeni ile daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Metaller implant üretiminde kullanılan en eski malzeme türü olarak düşünülebilir. Kullanılan ilk metaller alüminyum, kurşun, altın ve gümüşdür. Günümüzde titanyum ve alaşımları yüksek biyoyumlulukları, düşük toksisite ve yüksek korozyon direnci nedeniyle diş ve ortopedik implantlar için en sık kullanılan metalik biyomalzemelerdir.

İnorganik malzemeler, örneğin metaller, biyoaktif camlar, trikalsiyum fosfat (TCP), hidroksiapatit (HAP) ve bunların kombinasyonları kemik mineral fazına benzerlikleri nedeni ile, kemik doku mühendisliğinde kullanılan diğer malzeme gruplarıdır. Bu materyallerinden geliştirilmiş HA-TCP gibi bifazik seramikler, wollastonit gibi diğer malzeme yapıları da bulunmaktadır. Biyoseramikler, sadece kemik doku mühendisliğinde değil, ortopedi ve diş hekimliğinde de kullanılan biyomalzemelerdir. Kemik doku mühendisliğinde en yaygın olarak kullanılan biyoseramikler HA, TCP ve bunların kompozitleridir [4].

2.3 DOKU İSKELESİ ÜRETİM TEKNİKLERİ

2.3.1 Geleneksel Üretim Yöntemleri

Gözenekli doku iskelelerinin imal edilmesi için geleneksel yöntemler arasında esas olarak; çözücü döküm/partikül ayırma yöntemi, mikroküre yöntemi, gaz köpükleştirme yöntemi, sünger yöntemi, eriyik kalıplama yöntemi, faz ayrımı yöntemi, fiber bağlama yöntemi ve elektroçizme (Electrospining) gibi yöntemler yer almaktadır.

2.3.1.1 Çözücü döküm/Partikül uzaklaştırma

Çözücü döküm/partikül uzaklaştırma yöntemi doku iskelesi üretiminde en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde; doku iskelesi üretimi amacıyla, hazırlanan polimer çözeltisine suda çözünebilir partiküller eklendikten sonra, çözelti istenilen şekildeki kalıba dökülmektedir. Çözücünün uzaklaştırılmasının (buharlaştırılması ya da liyofilizasyonu) ardından elde edilen yapı su ile muamele edilerek porojen görevi gören partiküller uzaklaştırılıp gözenekli yapı elde edilmektedir. Porojen partikül olarak tuz ve şekerin yanı sıra lipidler de kullanılmaktadır. Bu yöntem kullanıldığında doku iskelesinin gözenek boyutu ve gözenekliliği, eklenen partikül boyutunun ve partikül/polimer oranının ayarlanmasıyla kontrol edilebilmektedir. Ancak gözeneklerin şekli partikülün şekliyle sınırlıdır. Yöntemin en önemli avantajı az miktarda polimer kullanılmasıdır. Uygulanması kolay olmakla birlikte, kalın yapılarda partiküllerin su ile uzaklaştırılması zor olduğundan ince membranlar ve çok ince 3-boyutlu gözenekli yapıların eldesi mümkün olabilmektedir. Bazıları toksik olabilen çözücülerin

yüksek miktarda kullanılması ve yapılarda bu çözücülerin kalıntılarının olabilmesi hücre yapışması ve üremesini önleyebilmektedir [5].



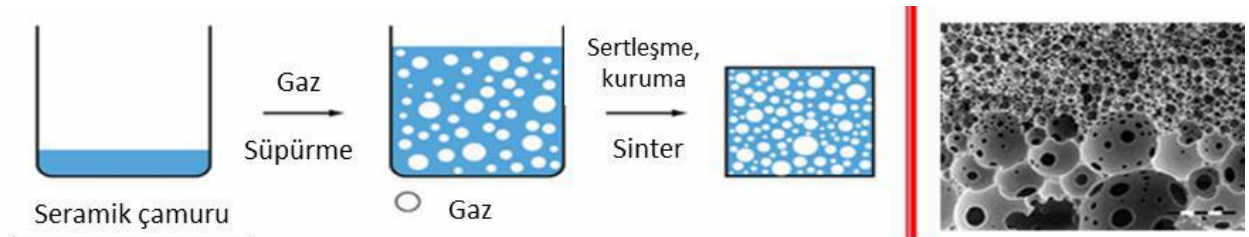
Şekil 3 Çözücü döküm/partikül uzaklaştırma yönteminin şematik gösterimi [6]

2.3.1.2 Gaz Köpükleştirme Yöntemi

Gözenekli seramik formları gaz köpükleştirme tekniği kullanılarak da üretilebilir. Burada seramik çamuru;

- Çamur içerisinden hava kabarcıkları geçirilmesi,
- Yüksek hızlı döner bıçakların kullanımı,
- Havanın çamur içine süpürülmesi gibi

çeşitli yöntemlerle köpükleştirilebilir. Çamurun kararlı bir yapıda tutulabilmesi için agar veya polimerik malzemeler gibi stabilize edici ajanlar kullanılır. Gözenekli yapı çamurun dökülmesi ve daha sonra kurumaya izin verilerek yakılması ile de elde edilmektedir. Sinterlemede, stabilize edici organik ajanlar, gözenekli seramik bir yapı bırakarak yapıdan uzaklaşırlar. Bu yöntemle birbiri ile bağlantılı gözeneklere sahip seramiklerin üretimi mümkündür [7].



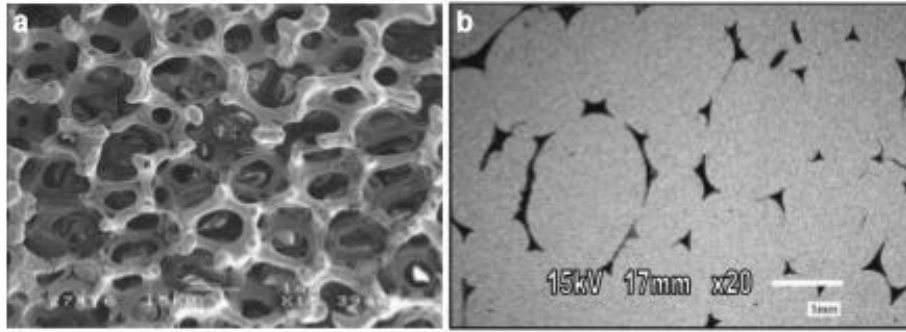
Şekil 4 Gaz köpükleştirme yönteminin şematik gösterimi [8]

2.3.1.3 Replika Yöntemi

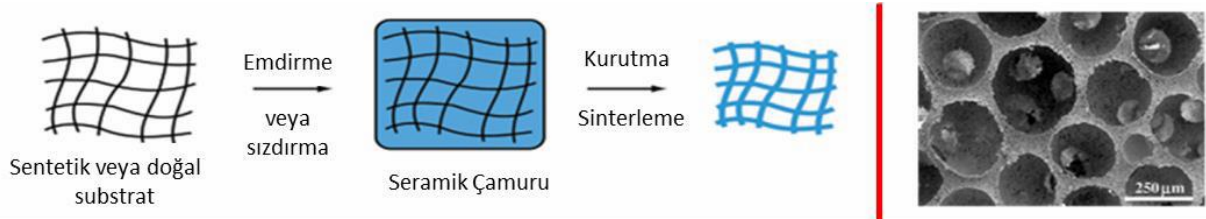
Gözenekli seramik malzemeler üretmek için polimerik köpük substratlar da kullanılabilir. Seramik çamuru ya köpüğe emdirilir ya da köpük seramik çamuru ile kaplanır ve yakma işleminden önce kurumaya izin verilir. Yakma işlemi sırasında polimer substrat yanar ve seramik birbirine bağlı gözenekler içeren kristalin bir yapıya sahip olacak şekilde sinterlenir.

Seramik yoğunluğu ve gözenek boyutu, şekli ve dağılımı, kullanılan metoda bağlıdır. % 70'e kadar gözenekliliğe sahip açık gözenekli yapılar köpüğün pozitif bir görüntüsü alınarak üretilebilir. Bu yöntemde çamur, köpük şeritler üzerine kaplanır ve yanma sırasında köpük açık gözenekli yapılar meydana getirerek yanar. Gözenekli köpüğün pozitif görüntüsü Şekil 5(a)'da yer almaktadır.

Alternatif olarak köpük tüm boşlukların doldurulacağı şekilde tamamen seramik çamuru ile de emdirilebilir. Yanma sırasında Şekil 5(b)'de gösterildiği üzere köpüğün negatif bir görüntüsü elde edilir. Bu malzeme yaklaşık %5-10 gözenekliliğe sahip olacaktır.



Şekil 5 (a) Açık gözenekli HA yapısı (b) Birbirine bağlanmış gözenekliliğe sahip yoğun HA seramik yapısı [7]

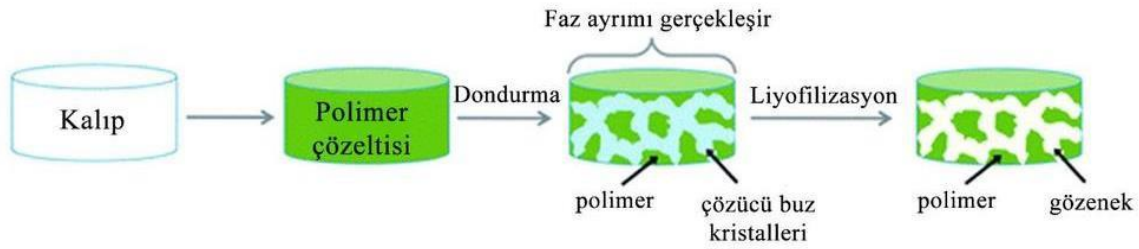


Şekil 6 Replika Yönteminin Şematik Gösterimi [8]

2.3.1.4 Faz Ayrımı Yöntemi

Bu yöntemde polimer-su emülsiyonları gibi çok bileşenli sistemler kullanılmaktadır. Bu sistemler belirli sıcaklıklarda termodinamik olarak kararsız hale gelebilmekte ve serbest enerjinin düşmesi ile faz ayrımı gerçekleşmektedir. Öncelikle polimerce zengin ve polimerce fakir iki faz oluşur. Ardından çözücünün uzaklaştırılmasıyla (liyofilizasyon ya da çözücü ekstraksiyonu ile) polimerce zengin faz katılaşır ve gözenekli yapı elde edilir. Faz ayrımı iki şekilde gerçekleştirilebilir: termal yolla faz ayrımı (TIPS) ve çözücü ile faz ayrımı (SIPS). Daha sık kullanılan SIPS yönteminde polimer çözeltisi bir kaba konur ve polimerin çözünmediği ancak polimer çözücüsüyle çözelti oluşturabilen ikinci bir çözücünün bulunduğu banyoya yerleştirilir. Çözücülerin temas etmesiyle faz ayrımı gerçekleşir. Faz ayrımı koşullarının ayarlanmasıyla doku iskelesinin yapısı kontrol edilebilmektedir. Faz ayrımı yöntemi katı-sıvı faz ayrımı ve sıvı-sıvı faz ayrımı şeklinde olabilmektedir. Katı-sıvı faz ayrımı yönteminde polimer çözeltisinin sıcaklığının düşürülmesiyle çözücü kristallenir ve çözücü kristallerinin ayrılmasıyla (süblimleşme ya da çözücü değişimi) çözücü kristallerinin

ayrıldığı bölgelerde gözenekler oluşur. Sıvı-sıvı faz ayrımı yönteminde ise polimer çözeltisinin kritik çözelti sıcaklığının üzerindeki sıcaklığa getirilmesiyle polimerce zengin ve polimerce fakir fazlar ayrılır. Çözücünün ayrılmasıyla açık gözenekli yapılar oluşur. Faz ayrımı yöntemi içsel bağlantılı nanoyapıların hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Faz ayırma işlemi basit bir yöntemdir ancak çözücü kombinasyonlarındaki sınırlılık, yıkama için ek adım gerektirmesi ve hazırlanan yapıda çözücü kalıntılarının bulunması gibi dezavantajları bulunmaktadır [5]. Çözücü döküm/partikül ayırma yöntemi ile karşılaştırıldığında, dondurarak kurutma yöntemi ile daha düşük gözenek çapına ve yüksek gözenek alanına sahip yapılar elde etmek mümkündür. Bu yöntem kullanılarak hazırlanan yapılarda kapalı gözeneklerin oluşması yöntemin en önemli dezavantajıdır.



Şekil 7 Faz ayrımı ve liyofilizasyon yönteminin şematik gösterimi [6]

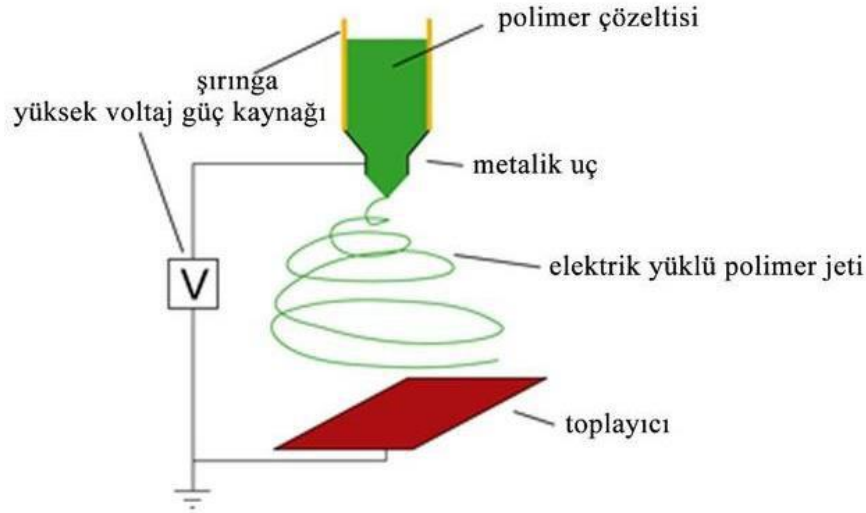
2.3.1.5 Fiber Bağlama Yöntemi

Fiber bağlama yöntemi, en eski doku iskelesi üretim yöntemleri arasında yer alan ve biyobozunur yapıdaki poliglolik asit (PGA) ameliyat ipliklerinin doku iskelesi olarak kullanılabilmesi amacıyla geliştirilmiş olan bir yöntemdir. Kısaca, PGA'dan hazırlanmış olan ağ dokusu üzerine PGA'yı çözmeyen bir çözücüde çözünmüş olan poli-L-laktik asit (PLLA) çözeltisi eklenir. Çözücünün uzaklaştırılmasının ardından PLLA-PGA kompozit yapısı PGA'nın erime sıcaklığının üzerine kadar ısıtılır. Böylelikle birbirine temas etmekte olan PGA iplikçikleri eriyerek fiziksel olarak birleşir. Yapıda bulunan PLLA yine çözücü kullanılarak uzaklaştırılır. Kurutma işleminin ardından, PGA'dan oluşan, yapısal bütünlüğü sağlanmış ağı formda bir doku iskelesi elde edilir [5].

2.3.1.6 Elektroğirme Yöntemi

Elektroğirme yöntemi elektrostatik kuvvetler kullanılarak polimerlerin fiber yapıda elde edilmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde kapiler bir besleme ünitesinde bulunan polimer çözeltisine yüksek voltaj uygulanır. Oluşan elektrostatik kuvvetler polimer çözeltisinin yüzey gerilimini yendiğinde fiber jet formunda oluşan akış, toplayıcı görevi gören iletken bir plaka ya da silindir üzerinde kararsız bir yapıda fiber formunda toplanır. Elektroğirme yöntemi birçok polimere uygulanabilmesi nedeniyle doku mühendisliği uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır. Elektroğirme yöntemi kullanılarak farklı proses koşulları altında nanometre boyutlarından mikron boyutlarına kadar örülmemiş ağ yapıda ya da doğrusal yapıda fiberlerin elde edilmesi mümkündür. Elde edilecek ürünün özelliklerini polimerin ve çözücünün özellikleri, çözeltinin akış hızı, uygulanan voltaj, iğnenin toplayıcıya olan uzaklığı ve polimer derişimi gibi birçok parametre etkiler. Bu yöntemle elde edilen yapılarda, doku iskelesinin gözenek boyutu ve gözenekliliğini etkilediği için fiber boyutu en önemli faktördür. Bununla

birlikte, elektroğirme yöntemiyle sadece ince membranlar hazırlanabildiğinden üç boyutlu yapıların elde edilmesi için uygun bir yöntem değildir [5].



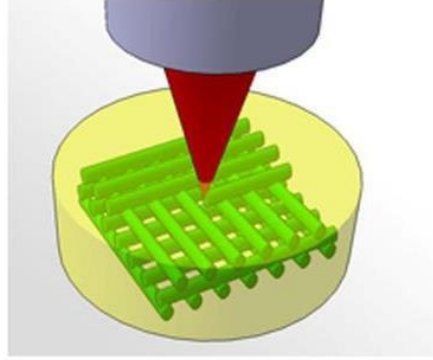
Şekil 8 Elektroğirme yönteminin şematik gösterimi [6]

2.3.1.7 Eriyik Kalıplama Yöntemi

Çözücü döküm/partikül uzaklaştırma yöntemindeki kısıtlamaların önüne geçmek üzere geliştirilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, polimer camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara ısıtılır, içerisine porojen görevi görecek partiküller karıştırılarak sabit basınç altında sıkıştırılır. Kalıptan çıkarılan yapıdaki partiküllerin uzaklaştırılması için su ile yıkama yapılır. Böylece gözenekli yapı oluşur. Bu yöntemde organik çözücüler kullanılmamaktadır ve kalıbın değiştirilmesiyle istenilen şekilde doku iskeleleri üretilebilmektedir. Ancak eriyik kalıplama yöntemi yalnızca termoplastik polimerlere uygulanabilmektedir [5].

2.3.2 Hızlı Prototipleme Yöntemleri

Hızlı prototip yöntemler, gelişmiş bilgisayar teknolojisine dayanan doku iskelesi üretim yöntemleridir. 3D baskılama, stereolitografi (SLA), eriyik biriktirme yöntemi (fused deposition method - FDM) ve seçici lazer sinterleme (SLS) yöntemleri hızlı prototip yöntemleridir. Bu yöntemlerde karmaşık şekilli yapıların tasarımı bilgisayar destekli tasarım (CAD), bilgisayarlı tomografi (CT) ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gibi yazılımlar kullanılarak yapılır. Hazırlanan dijital bilgi, cihaz için katman serileri olarak özel kesit formatına çevrilir. Özgün cihazlar kullanılarak işlenen polimer katmanları arasında bağlayıcı yayılmasıyla doku iskelesi üretimi gerçekleştirilir [5]. Bu yöntemler kontrollü gözenek yapısı ve şekline sahip iskele üretimi için başarıyla uygulanmaktadır [1].



Şekil 9 Eriyik biriktirme yöntemi (fused deposition method- FDM) ile doku iskelesi üretiminin şematik gösterimi [6]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Alet, Cihaz ve Malzemeler

- Cam ve Diğer Malzemeler: Beher, Baget, Spatül, Mezür, Numune Tartım Kabı, Büret, Ayırma Hunisi, Filtre kağıdı
- Cihazlar: Manyetik Karıştırıcı, pH Metre, Hassas Terazî, Etüv, Sinter Fırını
- Kimyasallar: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, HCl, NH_4OH , Porojen (Nişasta), Bağlayıcı (Trietil fosfat), Distile su

3.2 Deneyin Yapılışı

HİDROKSİAPATİT SERAMİKLERİNİN ÜRETİMİ

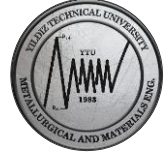
Kemik doku iskelesinin üretimi için öncelikle “kimyasal çöktürme yöntemi” ile hidroksiapatit sentezi gerçekleştirilecektir.



- 1M kalsiyum nitrat tetrahidrat [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] ve 1.2M diamonyum hidrojen fosfat [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] sırası ile 1L ve 0,5L distile suda ayrı ayrı çözündürülür.
- 4 mL/dk ekleme hızı ile Ca-içeren çözelti, P-içeren çözeltiye eklenir.
- Çözeltinin pH değeri amonyak [NH_4OH] ile 9'a ayarlanır.
- Çözelti 1 s süresince karıştırılır ve daha sonra 24 sa 37°C 'de yaşlandırılır.
- Yaşlandırılan seramik çamuru mavi bant filtre kağıdı ile süzülür ve distile su ile yıkanır.
- 80°C 'de kurutulmuş çamur 1 s süresince 900°C 'de sinterlenir ve havanda öğütülür

ÇAMUR HAZIRLAMA

- Öğütülen hidroksiapatit seramiklerinin 11 g'ı 25 mL distile su ile karıştırılarak bir süspansiyon hazırlanır.
- Ayrı bir yerde 6 mL trietil fosfat ve 0,4 g nişasta çözünme gerçekleşene kadar



uygun miktarda distile su ile karıştırılır. Çözünme gerçekleşmezse çözelti ısıtılır.

- Homojen karışım elde edildikten sonra metil selüloz+trietil fosfat kontrollü olarak karışmakta olan hidroksiapatit çamuruna eklenir.
- Elde edilen çamur 24 sa dk karıştırılarak stabilizasyonu sağlanır.

REPLİKA YÖNTEMİ İLE DOKU İSKELERİNİN HAZIRLANMASI

- Emdirme işlemi için kullanılacak süngerler 1*1*1 cm olarak kesilir.
- Süngerler çamurun içerisine daldırılır ve süngerlerin çamuru emmesi beklenir.

Ardından fazla çamur hava püskürtme işlemi ile uzaklaştırılır.

- Seramik emdirilen süngerler önce kurutma işlemine (60-80⁰C) ve ardından sinterleme işlemine tabi tutulur. Sinterleme için örnekler 1 s'te 300 °C'ye ısıtılarak 1 s süresince bu sıcaklıkta tutulur, daha sonra sıcaklık dk'da 5°C arttırılarak 1200 °C'ye ısıtılır ve bu sıcaklıkta 5 sa tutulur.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Ödevler

Seramik doku iskelesi üretim deneyinin tüm basamaklarındaki gözlemlerinizi ve deneysel sonuçlarınızı içeren rapor hazırlayınız. Raporun literatür kısmında greft çeşitleri ve doku iskelesi üretim yöntemleri hakkında bilgi veriniz.

5. KAYNAKLAR

- [1] J.R. Jones, L.L. Hench, Regeneration of trabecular bone using porous ceramics, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7 (2003) 301–307. doi:10.1016/J.COSSMS.2003.09.012.
- [2] S. Sankar, C.S. Sharma, S.N. Rath, S. Ramakrishna, Electrospun nanofibres to mimic natural hierarchical structure of tissues: application in musculoskeletal regeneration, *J. Tissue Eng. Regen. Med.* 12 (2018) e604–e619. doi:10.1002/term.2335.
- [3] No Title, (n.d.). <https://en.wikipedia.org/wiki/Bone>.
- [4] P. Chocholata, V. Kulda, V. Babuska, Fabrication of scaffolds for bone-tissue regeneration, *Materials (Basel)*. 12 (2019) 568.
- [5] A.Y. ARİKAN, A.T.D. KARAKEÇİLİ, Doku iskelelerinin süperkritik karbondioksit ortamında hazırlanması ve karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, n.d.
- [6] A.S. Çakmak, Biyofiziksel ve Biyokimyasal Uyarımlarla Desteklenmiş Doku İskeleleri ile Mezenkimal Kök Hücrelerin Osteojenik Farklılaşmasının İncelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- [7] R. Narayan, *Biomedical materials*, Springer Science & Business Media, 2009.
- [8] I.J. Kim, J.G. Park, Y.H. Han, S.Y. Kim, J.F. Shackelford, I.J. Kim, J.G. Park, Y.H. Han, S.Y. Kim, J.F. Shackelford, Wet Foam Stability from Colloidal Suspension to Porous Ceramics: A Review, *J. Korean Ceram. Soc.* 56 (2019) 211–232.

DENEY 6: KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ

1. DENEYİN AMACI

Plastik matrisli E-Camı takviyeli kompozit plakaların üretilmesi ve bu plakalardan alınan numunelere darbe deneyi yapılarak kırılma analizi yapılması.

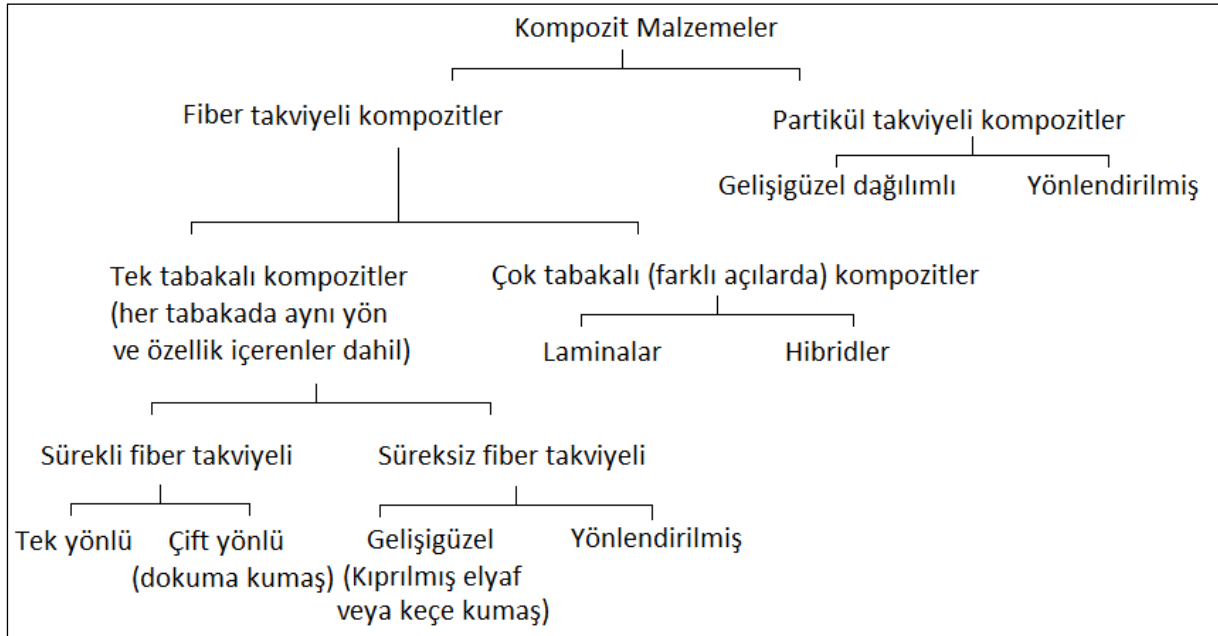
2. TEORİK BİLGİ

2.1. Deney Prensibi

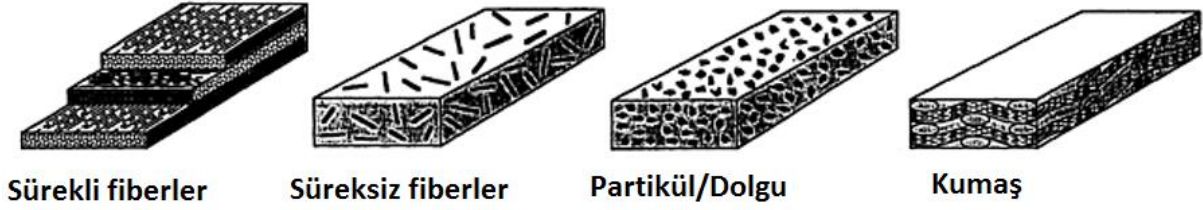
Birbirinden farklı en az iki malzemenin aralarında bir ara yüzey oluşturarak, kimyasal bağ yapmaksızın oluşturdukları yeni malzeme grubuna kompozit denir. Temel olarak kompozit malzemelerin iki ana bileşeni vardır.

Matris fazı kompozit malzemenin ana bileşenini oluşturur. Temel görevi takviye (fiber) bileşeninin etrafını sararak yapıyı kararlı bir şekilde bir arada tutmaktır. Bir diğer görevi ise, uygulanan herhangi bir kuvveti, tahribata uğramadan, ara yüzey bağı vasıtası ile takviye fazına iletmek ve dağıtmaktır. İdeal bir matris malzemesi, elyafları uygun şekilde çevreleyerek çok iyi kaplayabilmelidir.

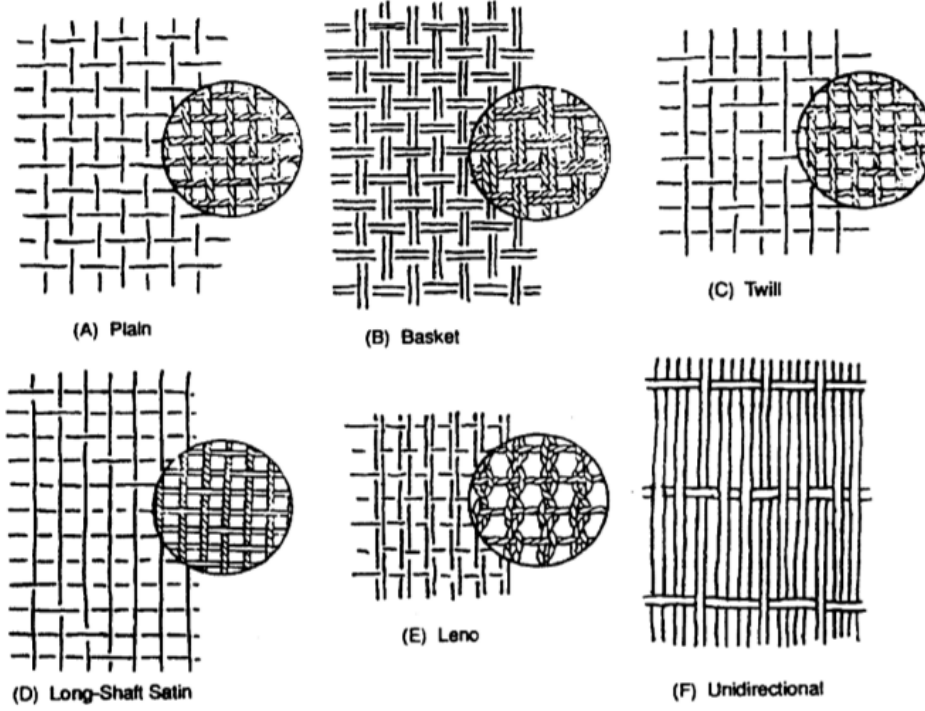
Kompozitlerde yük taşıyıcı ana eleman takviye fiberlerdir. En yaygın kullanılan ve maliyeti en ucuz olan takviye türü cam elyaflardır. Aramid ve karbon elyaflar ise hem mekanik özellikleri hem de maliyeti yüksek olan takviye türleridir. Takviyeler farklı şekillerde de bulunmaktadır. Şekil 1’de kompozitlerin takviye şekil ve dağılımlarına göre sınıflandırılması görülmektedir. Şekil 2’de ise bu türlerin yapı içerisindeki durumları örneklendirilmiştir. Son olarak Şekil 3’te de farklı dokuma türleri gösterilmiştir.



Şekil 1. Kompozitlerin takviye şekil ve dağılımlarına göre sınıflandırılması



Sekil 2. Farklı takviye türleri



Sekil 3. Çeşitli dokuma kumaş türleri

2.2. Kompozit Malzemelerin Matrislerine Göre Gruplandırılması

- **Plastik Matrisli Kompozitler (PMCs):** Günümüzde en yaygın olarak kullanılan kompozit türüdür. Tüm kompozitlerin içinde yaklaşık % 97 kullanım oranına sahiptir. Sürekli veya süreksiz tarzda fiberlerle desteklenebildiği gibi partikül ile de takviyelendirilebilirler.
- **Metal Matrisli Kompozitler (MMCs):** Plastik matrisli kompozitlerinden sonra en çok kullanım alanına sahip gruptur. Genellikle partikül takviyeli olarak kullanılan metal matrisler aşınma dayanımı gerektiren yerlerde kullanılmaktadır. Ayrıca alüminyumdan üretilen bal peteği yapısı da bu grupta yer almaktadır.
- **Seramik Matrisli Kompozitler (CMCs):** Çok yaygın bir kullanıma sahip değillerdir. Diğer grupların aksine gevrek bir matrise sahiptir. Bu gruptaki kompozitler sünek liflerle takviye edilerek gevrek matrisin tokluğu artırılmaktadır.

2.3. Plastik Matrisli Kompozitler

Plastik matris, sağladığı pek çok avantajla en çok kullanılan kompozit türüdür. Bu yüzden kompozitin özelliklerini öğrenmek için plastiğin tanımak önemlidir. Plastikler; karbon,

hidrojen, oksijen, azot ve diğer organik ya da inorganik elementler ile oluşturduğu monomer adı verilen, basit yapıdaki molekül gruplardaki bağın koparılarak, polimer adı verilen uzun ve zincirli bir yapıya dönüştürülmesi ile elde edilen malzemelerdir. Plastik matris genel olarak iki gruba ayrılır:

a)Termosetler: Epoksi, polyester, vinilester, fenolik reçineler

b)Termoplastikler: PE (polietilen), PP (polipropilen), PS (polistiren), PET(polietilen tereftalat), PBT(polibütülen tereftalat), PA (poliamid), PPS (polifenilen sülfid), PEEK (polieter eter keton),...

İçerdikleri takviyeye göre ise aşağıdaki gibi bir sınıflandırma yapılabilir:

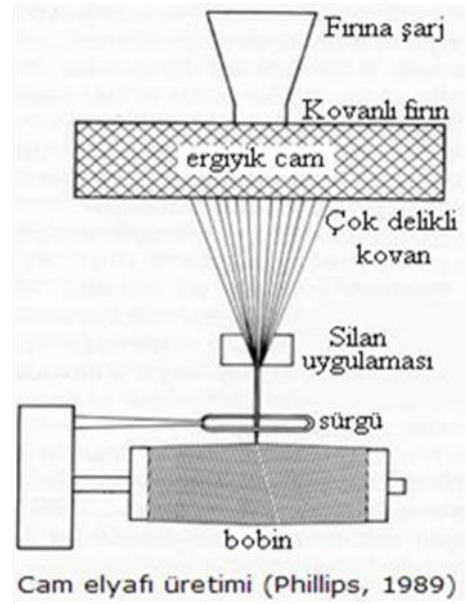
- Plastik-Plastik Kompozitler
- Plastik-Metal Kompozitler
- Plastik-Seramik Kompozitler
- Plastik-Köpük Kompozitler

2.4. Plastik Matrisli Kompozitlerin Üretim Yöntemleri

4.

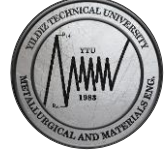
Cam elyafı, silika, kolemanit, alüminyum oksit, soda, magnezyum oksit gibi geleneksel cam üretim hammaddelerinden üretilmektedir. Hammadde çok ince öğütülerek, homojen bir karışım elde etmek üzere karıştırılır ve yaklaşık 1600°C sıcaklıkta çalışan bir ergitme fırınına beslenir. Burada karışım yavaşça sıvı hale geçer. Prosese uygun olarak yerleştirilmiş bir sarma sistemi ile 50-70 m/sn gibi yüksek bir hız ile daha sonraki uygulama türüne bağlı olarak 5-20 mikron çapında çekilen cam lifleri mandrel üzerine sarılarak bir bobin üzerinde toplanır.

Cam lifleri, demet haline getirilmeden önce, bağlayıcı adı verilen bir kimyasal bileşim ile kaplanır. Bağlayıcı cinsi, kompozit malzeme içinde cam elyafının performansını etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Kompozitin mukavemeti, reçine-cam bağının kuvveti ile orantılıdır. Bu bağın kuvveti, kullanılan bağlayıcı içindeki bağlama gruplarının cinsine bağlıdır. Bağlayıcı, "film oluşturucu", "bağlama grupları", "antistatik katkı", "plastifiyan" "lübrikant" malzemelerin karışımından oluşmaktadır.



Cam elyafı üretimi (Phillips, 1989)

Sekil 4. Cam elyaf üretimi



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Aletler ve Cihazlar

- Deney standartlarına uygun fiber takviyeli kompozit numuneler
- Dijital kumpas
- Darbe cihazı

3.2. Kullanılan Standartlar ve Metotlar

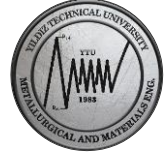
- TS EN ISO 527-4: Plâstikler – Çekme özelliklerinin tayini – Bölüm 4: İzotropik ve ortotropik elyaf takviyeli plâstik kompozitler için deney şartları
- TS EN ISO 14125: Plastik kompozitler - elyaf takviyeli – eğilme özelliklerinin tayini
- TS EN ISO 179-1: Plastikler – Charpy darbe özelliklerinin tayini-Bölüm 1: Ölçü aletsiz darbe deneyi

3.3. Kullanılan Malzemeler

- Takviye elemanı: E-camı dokuma veya keçe kumaşı
- Matris malzemesi: Ortofitalik bazlı doymamış polyeester reçine
- Reçine hızlandırıcı ajanı: Kobalt oktoat
- Reçine başlatıcı ajanı (Dondurucu): Metil Etil Keton (MEK) Peroksit
- Dozajlama pipetleri (Pasteur Pipetleri)
- Reçine karıştırma kabı
- Karıştırıcı
- Kalıp
- Katı ve sıvı kalıp ayırıcılar
- Fırça
- Aseton veya tiner
- Plastik eldiven

3.4. Deneyin Yapılışı

1. Kalıba kalıp ayırıcı sürülerek kurumaya bırakılır.
2. Kullanılacak takviye malzemesi kalıba uygun boyutlarda kesilir ve ağırlığı ölçülür.
3. Ölçülen takviye malzemesinin dört katı kadar reçine bir kap içinde gerekli oranlarda önce hızlandırıcı ajanla ardından başlatıcı ajanla karıştırarak hazırlanır. (Hızlandırıcı ve başlatıcıyı birbirleri ile şiddetli kimyasal tepkime verdiğinden aynı anda konulmamalıdır!)
4. Kuruyan kalıp ayırıcı üzerine bir miktar reçine fırça ile sürülür.
5. Üzerine bir kat takviye kumaş yerleştirilir.
6. Reçine, fırça ile takviye kumaşın üzerine hafif baskı uygulayarak yedirilir.



7. İkinci tabaka takviye kumaş yerleştirilip, işlemler yeterli kalınlığa gelene kadar tekrarlanır.
8. Reçine kürleninceye kadar beklenir.
9. Aseton ile fırça, kap ve pipetler temizlenir.

3.5. Numune Hazırlama ve Darbe Deneyinin Yapılışı

Farklı katman kalınlıklarındaki numunelerinin boyutları ölçülecek, üç ölçümden minimum değer alınarak kesit alanı hesaplanacak. Bu aşamayı her öğrenci dijital kumpası kullanarak yapacaktır. Numune darbe cihazına yerleştirilerek deney gerçekleştirilecektir. Darbe enerjisi ölçülecek, numuneler kıyaslanacak ve kopma şekilleri incelenecektir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Kompozit parça üretim kademeleri detaylı olarak gözlenecektir. Farklı katman kalınlıklarındaki malzemeler kıyaslanacaktır. Deneyler sonucu numunelerde kırık analizleri yapılacaktır. Numune kırık kesitlerinde yapılan incelemeler sonucu kompozitlerin temel hasar sebeplerinden fiber sıyrılması (fiber pull-out) ve delaminasyon problemleri gözlenecektir.

4.2. Hesaplamalar ve Ödevler

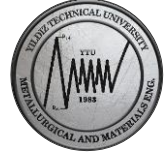
Darbe enerjisi Joule (J) cinsinden cihaz üzerinden okunacak, numune kesit alanına bölünerek darbe dayancı bulunacaktır.

4.3 Deney Raporunda İstenilen Bilgiler

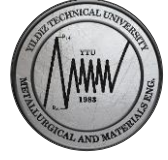
1. Kompozit malzemelerin tanımı, sınıflandırılması, çeşitleri ve örnekleri.
2. Matris malzemesi olarak kullanılan plastik malzemeler hakkında genel bilgi, çeşitleri, örnekleri.
3. Plastik matrisli kompozit malzeme üretim yöntemleri hakkında özet bilgi.
4. Fiber malzemesi olarak kullanılan cam fiberler hakkında genel bilgi.
5. Kullanılan malzemelerin tanımlanması.
6. Kompozit üretiminin uygulanışı.
7. Darbe dayancının hesaplanması
8. Numunelerin sonuçlarının kıyaslanması
9. Kırık kesit analizi.
10. Kullanılan kaynakların rapor sonunda belirtilmesi.

5. KAYNAKLAR

- [1] Autar K. Kaw, Mechanics of Composite Materials, Taylor & Francis Group, 2006
- [2] Robert M. Jones, Mechanics of Composite Materials (2. Edition), Taylor & Francis, 1999



- [3] Sanjay K. Mazumdar, Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering, CRC PRESS, 2001
- [4] Alan Baker, Stuart Dutton, and Donald Kelly, Composite Materials for Aircraft Structures Second Edition, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2004
- [5] Peters, S.T., Handbook of Composites (2nd Edition), Kluwer Academic Publishers, 1998
- [6] A.R. Horrocks & S.C. Anand, Handbook of Technical Textiles, Woodhead Publishing Limited, 2000
- [7] Hull, Derek, An Introduction to Composite Materials, The Press Syndicate of the University of Cambridge, 1981 www.camelyaf.com



DENEY 7: REDÜKSİYON ELEKTROLİZİ

1. DENEYİN AMACI

Bu deneyde; elektroliz olayının öğrenilmesi, bakırın rafinasyon (saflaştırma) ve redüksiyon (geri kazanım) işlemlerinin öğrenilmesi ve çözeltiye alınmış bakır kullanılarak elektrolitik bakır elde edilmesi amaçlanmaktadır.

2. TEORİK BİLGİLER

Elektrometalurji

Cevher veya metal içeren her çeşit ham madde içindeki metalleri elektrik enerjisinden faydalanmak suretiyle üretmeye “Elektrometalürji” denmektedir. Gerçekte elektrometalurji, elektrokimyanın bir uygulamasıdır. Burada elektrokimya metotlarının metallere uygulanması yapılmaktadır.

Elektroliz

Elektrik akımının sulu veya eriyik elektrolitlerden geçirilmesiyle meydana gelen kimyasal ayrışma sonucu katotta metal iyonlarının ve anotta ise metalik olmayan iyonların serbest hale gelmesi olayıdır. İyonlar elektrotlarda deşarj edilerek; serbest hale geçirilebilir, element olarak toplanabilir ve elektrot ile reaksiyon yapabilir.

Elektrot : Elektrik akımını, sıvı, katı, gaz faza ileten iletken. Elektrokimyasal anlamda elektrot, elektrot iletkeni ile iyonik iletkeni birleştiren sistemdir.

Elektrolit : İçinde (+) ve (-) yüklü serbest iyonları bulduran ortamlardır. Elektrolizde kullanılan elektrik akımını ileten sıvıdır. Erimiş tuzlar ve asit, baz, tuz çözeltileri elektrolit olarak kullanılır.

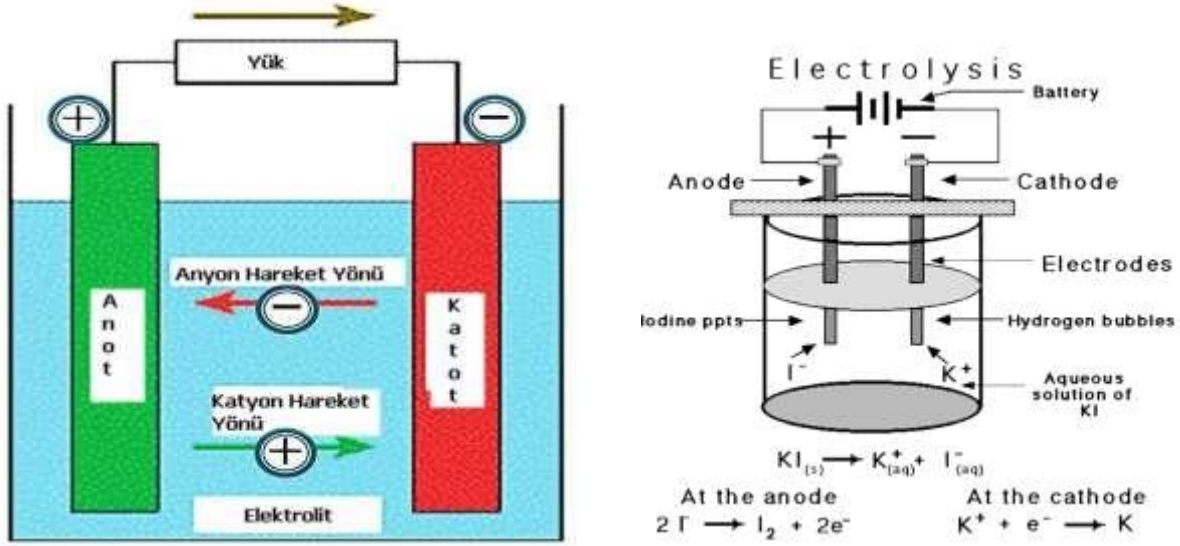
Elektroliz hücresi : Dışarıdan gerilim uygulanarak, elektriksel işin kimyasal işe dönüştürüldüğü hücrelerdir.

Üreteç: Dış devrede elektrik enerjisini sağlayan doğru akım kaynağıdır. Üretecin pozitif kutbuna bağlı elektrot anot, negatif kutbuna bağlı elektrot katottur.

Elektrolizde; katyonlar (+ yüklü iyonlar) indirgenerek katotta, anyonlar da (- yüklü iyonlar) yükseltgenerek anotta açığa çıkar. Elektroliz kabında birden fazla tür katyon varsa, ilk önce indirgenme eğilimi (potansiyeli) en büyük olan indirgenir. Daha sonra sırası ile indirgenme devam eder. Elektroliz kabında birden fazla cins anyon varsa, anotta ilk önce yükseltgenme eğilimi en büyük olan anyon toplanır. Aktifliği az olan anyon öncelikle anotta, aktifliği az olan katyon da öncelikle katotta açığa çıkar. Elektrolizde bileşikler elementlerine ayrıştırılabilir. Elektrokimyasal pile, pil geriliminden yüksek bir gerilim uygulanırsa, pil de gerçekleşen tepkime tersine döner. Elektroliz oluşur. Bu olaya pilin şarj edilmesi denir.

Elektroliz işlemi, elektroliz kabı ya da tankı denen bir hücre içinde uygulanır. Bu hücre, çözünerek artı ve eksi yüklü iyonlara ayrılmış bir bileşiğin içine daldırılmış iki elektrottan oluşur ve bu elektrotlar birbirine değmeyecek biçimde (genellikle iki elektrot arası 5-20 cm) ayarlanır. Elektroliz işleminin gerçekleştirilmesi için bu elektrotlar bir doğru akım kaynağına

bağlanır ve elektrotlar arasında meydana gelen gerilim (elektrik alan), iyonları karşıt yüklü elektroda (kutup) doğru hareket ettirir. Dolayısıyla, (+) yüklü iyonlar katoda giderken, (-) yüklü iyonlar anoda doğru akarlar. Karşıt kutupta yükünü dengeleyen atom veya moleküller elektrotta çöker veya elektrolit içindeki moleküllerle yeni reaksiyonlara girer.

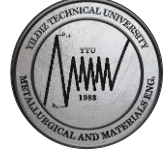


Şekil 1. Elektroliz yöntemi

Endüstride bakırın (Cu) elektroliz işlemi iki amaçla kullanılır. Bunlardan biri, saf olmayan bakır metalini içindeki safsızlık oluşturan yabancı maddelerden arıtarak katot üzerinde toplamak amacıyla yapılan bakırın saflaştırılması işlemi; diğeri ise bakır metalini sulu çözeltilerden kazanmak için yapılan bakırın geri kazanımı işlemidir.

Elektrolizin Uygulama Alanları

Elektroliz işlemleri daha önce de bahsedildiği gibi, elektrolizle metalürji alanında, metallerin hazırlanmasında (çözünmez anot kullanılan yöntem-geri kazanım elektrolizi) ya da arıtılmasında (çözünür anot kullanılan yöntem-saflaştırma elektrolizi) kullanılır. Ayrıca, bir elektrolitik metal birikimiyle aşınmaya karşı korumada ve bir metal çökeltisiyle metallerin kaplanmasında (sözelimi; nikel kaplama, çinko kaplama, kadmiyum kaplama, krom kaplama, gümüş ya da altın kaplama) kullanılan bir yöntemdir. Saf hidrojen de, özellikle, suyun elektroliziyle elde edilir. Uygulama alanları arasında, gaz üretimi (klor), metal üstünde koruyucu oksitli anot tabakalarının elde edilmesi (alüminyumun, alümina aracılığıyla anotlaştırılması işlemi) elektrolizle parlatma, metallerin katot ya da anot olarak yağlardan arındırılması sayılabilir. Elektroliz, akım şiddetlerinin, özellikle voltmetrelerdeki akım miktarlarının ölçülmesine de olanak verir. Sürekli akım yardımıyla, organik dokuların ayrıştırılmasına dayanan tedavi elektrolizi, cerrahide sinir uçlarının (nöronların), sertleşen ırların, burun deliklerindeki poliplerin yok edilmesinde, üretra yada yemek borusu daralmalarının tedavisi gibi tıp uygulamalarında da kullanılmaktadır.



Bakırın Rafinasyon (Saflaştırma) Elektrolizi

Bakırın rafinasyon elektrolizi yeterli saflıkta rafine bakır elde edilmesini sağlayan bir elektroliz işlemi olup, bu işlem çözünebilir bakır anotlarla yapılmaktadır. Elektrolit olarak bakır sülfat (CuSO_4) ve H_2SO_4 çözeltisi kullanılmaktadır. Çözelti içine daldırılan bakır elektrotlardan biri saf bakırken diğeri saf olmayan bakırdır. (+) yüklü anot olarak, yüksek sıcaklıklarda saflaştırma işlemiyle elde edilen (%98-99 saflıkta) bakır (blister bakır) elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotlar bileşimlerinde safsızlık olarak, O, S, Au, Ag, Pt ve çeşitli miktarlarda As, Sb, Bi, Sn, Se, Te, Pb, Zn, Fe bulundurmaktadır. (-) yüklü katot olarak ise, üzerine elektrolitik bakır kaplanmış titan levhalar veya yapışmayı önlemek için üzeri yağ ile sıvanmış bakır levhalar (%99,5 saflıkta) kullanılır. Elektronlar, elektrolit dışında anottan katoda doğru akarlar; elektrolit içinde katottan anoda doğru akarlar. Uygun şartlarda anot oksitlenerek çözeltiye geçer ve katotta indirgenir. Anottaki diğer safsızlıkların bir kısmı çözünmeyerek, anottan kopup hücrenin alt kısmında toplanırlar. Bu artık malzemeye “**anot çamuru**” denir. Bazı safsızlıklar ise çözünerek elektrolite geçer. Anot ve katot aynı bileşimde olduğu için ayrışma voltajı teorik olarak sıfırdır ve hücre voltajı elektrolit direncinin biraz üzerinde bir değerdedir.

Elektrolitik rafinasyon uygulaması iki nedenle yapılır. Temel amaç iletkenliğin azalmasına neden olan empüritelerden arınmakken, rafinasyon işlemi sırasında anot çamuruna geçen soy metal ve yarı metalik metaller (Se,Te) rafinesi de maliyeti karşıladıklarından işletmeye artı değer kazandırır.

Anot ve katot arasına akım uygulandığında $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ türü elektrolitte şunlar gerçekleşir:

Klasik bakır saflaştırma elektrolizinin çalışma koşulları 0.2-0.35 V hücre voltajı şeklindedir. Elektroliz şartları aşağıda verildiği gibidir:

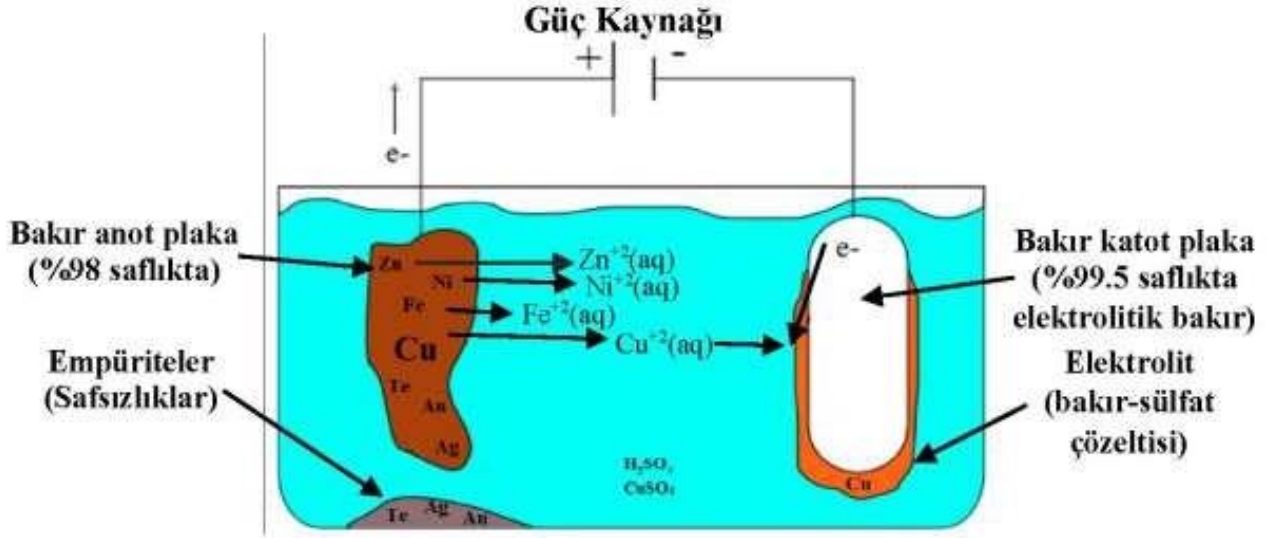
- Elektrolitte 35-50 g/l Cu ve 140-220 g/l H_2SO_4
- Sıcaklık 50-65 °C
- Katot akım yoğunluğu 150-250 A/m^2 (15-25 mA/cm^2)

Bakırın saflaştırılması elektrolizinde meydana gelen reaksiyonlar;

Anot reaksiyonu: $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2e^-$ (Burada bakır, anodik oksidasyon sonucu Cu^{+2} iyonları halinde çözünür.)

Çözünmüş olan (+) yüklü bakır iyonları (Cu^{+2}) katot yüzeyine ulaşır.

Katot reaksiyonu: $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ (Burada Cu^{+2} bakır iyonları, anottan iletilmiş olan elektronlarla tekrar birleşerek metal durumuna indirgenirler.)



Şekil 9.2 Bakırın saflaştırma elektrolizi

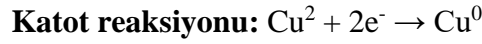
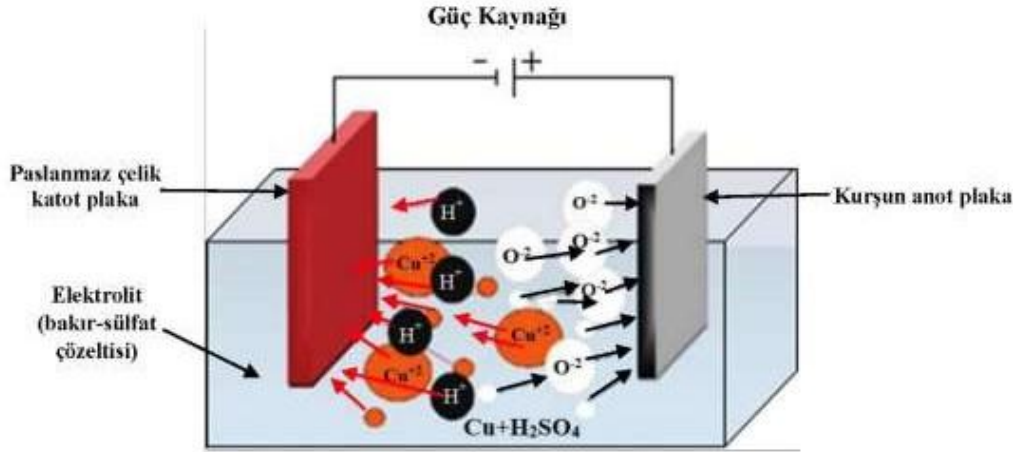
Bu seçeneklerden bakır rafinasyon elektrolizinde enerji tüketimi olmadığı görülür. Ancak anodik ve katodik reaksiyonlar kinetik engelli olduğundan fazla voltajların uygulanması gerekir ve bağlantı yerlerindeki dirençlerden dolayı voltaj düşüşü de göz önüne alınmalıdır.

Bakırın Redüksiyon (İndirgenme) Elektrolizi

Bakırın geri kazanım elektrolizi, çözeltilerden bakır elde edilmesini sağlayan bir elektroliz işlemi olup, bu işlem sırasında çözünmeyen anot ve katot elektrotlar kullanılmaktadır. Anot olarak genellikle %4-6 Sb içeren sert kurşun alaşımı kullanılırken, katot olarak paslanmaz çelik ve son zamanlarda titan levhalar kullanılmaktadır. İndirgenme işlemi için, 40-60 °C sıcaklık ve 70-150 A/m² akım yoğunluk değeri seçilir. Elektroliz sırasında çözeltide bulunan (-) yüklü iyonlar anoda, (+) yüklü iyonlar katoda gider. Anyonlar anot yüzeyinde oksitlenirken, katyonlar katot yüzeyinde indirgenirler. Termodinamik olarak bakır indirgenme elektrolizi 0,89 V'ta gerçekleşir.

Bakırın redüksiyon elektrolizi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar; $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Anot reaksiyonu: $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$



Şekil 9.3 Bakırın geri kazanım elektrolizi

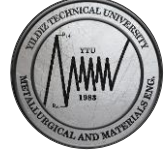
Bakırın saflaştırma ve geri kazanım elektrolizleri arasındaki farklardan biri, ‘katot’ reaksiyonlarının aynı olmasına rağmen ‘anot’ reaksiyonlarının farklı olmasıdır. Ayrıca bakırın saflaştırılması elektrolizinde, anottan çözünen metal iyonları katotta indirgenirken; bakırın geri kazanım elektrolizinde, (çözünmeyen %4-6 Sb içeren kurşun alaşımı kullanıldığı için) anot reaksiyonu elektrolit içerisinde bulunan bir anyon veya molekülün oksidasyonu ile gerçekleşir.

Elektroliz Şartları ve Katkı Maddeleri

Tablo 9.1 Elektroliz şartları ve katkı maddeleri

Parametreler	Koşullar
Elektrolitteki bakır derişimi	35-50 gr/l
Elektrolitteki H ₂ SO ₄ derişimi	140-220 gr/l
Sıcaklık	50-65 °C
Katot akım yoğunluğu	150-250 A/m ²
Hücre voltajı	0,2-0,35 V
Sirkülasyon hızı	0,02 m ³ /dak.
Kolloidler	
Jelatin	0,0001-0,001 kg/m ³
Thiourea	0,0001-0,001 kg/m ³
HCl veya NaCl	0,035 kg/m ³

Kolloid homojen bir karışımdır. Bu homojen karışım içerisinde jelâtin ve thiourea içerir. Jelatin, bakırın katot yüzeyine homojen ve düzgün bir şekilde bağlanmasını sağlar ve ince kristalli sert bir bakır yapısı oluşturur. Jelatinin yan etkilerini ortadan kaldırmak için ise thiourea kullanılır. Thiourea'nın diğer bir görevi de katot yüzeyindeki sivri uçları ve çukurları izole eder. Diğer bir



katkı maddesi olan mersolat, antioksidan görev görür ve katot yüzeyindeki sülfatlanmayı geciktirir. HCl'nin homojen karışım içine katılmasının maksadı ise elektrolit içindeki gümüş iyonlarını (Ag^+), gümüş klorür ($AgCl$) halinde çökmesini sağlamaktır

3. HESAPLAMALAR

Bir elektroliz devresinde, 't' zaman boyunca 'I' akımının geçmesiyle işlem sonunda teorik olarak **elde edilmesi gereken ürün miktarı** Faraday eşitliği ile hesaplanır:

$$MT = (I \cdot t \cdot Ma) / (Z \cdot F) \quad * ;$$

Bu eşitlikte,

MT = Elde edilen (katotta biriken) ürün

miktarını, I = Devreden geçirilen akım

şiddetini (A),

t = Zamanı (sn),

Ma = Katotta biriken maddenin atom ağırlığını (Cu için : 63

gr/mol), Z = Katotta biriken maddenin bileşikteki değerliğini

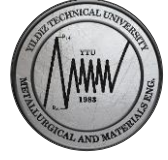
(Cu için : 2),

F = Faraday sabitini ifade etmektedir (96500 Coulomb).

Elektroliz işlemlerinde akım yoğunluğu, devreden geçen akımın elektrolit içine daldırılan katot elektrodunun elektrot içine batan alanına oranı ile hesaplanmaktadır:

$$Katot Akım Yoğunluğu = \left(\frac{Devreden Geçen Akım (A)}{Katodun Elektrolite Dalan Kısmının Alanı (m^2)} \right)$$

Deneyler sırasında devreden geçen akımın bir kısmı dirençleri yenmek için kullanıldığından, elektrolizle elde edilen ürün teorik üründen daha az olmaktadır. Elde edilen ürünün (Mg) teorik ürüne (MT) oranının 100 ile çarpılması sonucunda ise **** $\beta = [(MG / MT) \times 100]$, % akım randımanı (verimi)** elde edilmektedir. Katotta toplanan veya anottan ayrılan madde miktarı Faraday eşitliği ile hesaplanan teorik değere eşit ise akım verimi %100, eşit değil ise %100'ün altında olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, **[(MT-MG)/MT] × 100** işleminin sonucunda çıkan değere **deneysel % hata payımı** vermektedir.



Örnek Çalışma;

a-Rafinasyon Elektrolizi

Deneye başlamadan önce Tablo 1'deki verileri kullanarak elektrolit sıvısı hazırlandı. Hazırlanan elektrolit behere konuldu. Daha sonra katot levhası alkolle temizlenip kurutuldu ve hassas terazide ağırlığı ölçüldü. Hazırlanan elektrolitin sıcaklığı 65 °C'ye çıkartıldı ve bu sırada manyetik karıştırıcı çalıştırıldı. Katot levhasının elektrolit içindeki yüzey alanı ölçülerek akım yoğunluğu hesaplandı. Hazırlanan anot ve katot levhalar güç kaynağına bağlanarak hesaplanan akım yoğunluğuna uygun akım verildi. Elektroliz işlemi 15 dakika sürdüktan sonra güç kaynağı tam zamanında kapatıldı. Katot plakası elektrolitten çıkartılarak alkolle temizlenip kurulandı ve son ağırlığı hassas terazide ölçüldü. Daha sonra deney süresince elde edilecek teorik bakır

Katot levhanın ilk ağırlığı	61,7583 g
Katot levhanın son ağırlığı	62,0671 g
Biriken bakır miktarı	0,3088 g
Bakırın atom ağırlığı (A)	63,54 g/mol
Bakırın valans sayısı (z)	2
Faraday sabiti (F)	96500
Elektroliz süresi (t)	900 sn

$$\text{Katot alanı} = 80 \times 65 = 5200 \text{ mm}^2 = 0,0052 \text{ m}^2$$

$$\text{Katot akım yoğunluğu} = \frac{1,05}{0,0052} = 201,92 \text{ A.m}^{-2}$$

$$M_T = \frac{63,54 \cdot 1,05 \cdot 900}{2 \cdot 96500} = 0,3111 \text{ g}$$

$$\beta = \frac{0,3088}{0,3111} \times 100 = \% 99,20$$

miktarı (*) denklemini kullanılarak hesaplandı. Elektroliz verimi hesaplamak için (**) denklemini kullanılarak akım randımanı hesaplandı.

b-Redüksiyon Elektrolizi

Rafinasyon elektrolizinde kullanılan elektrolit redüksiyon elektrolizinde kullanıldı. Anot plakası olarak kurşun, katot plakası olarak da çelik levha kullanıldı. Katot plakası alkolle temizlenip kurulandıktan sonra hassas terazide ağırlığı ölçüldü. Daha sonra elektrolit içinde kalacak kısmın yüzey boyutları ölçüldü ve anot pozitif, katot negatif olacak şekilde güç kaynağına bağlandı. Rafinasyon elektrolizine uygulanan akım sabit tutularak voltaj artırıldı. Elektroliz işlemi 15 dakika sürdüktan sonra güç kaynağı tam zamanında kapatıldı. Katot plakası çıkartılarak yine alkolle temizlenip kurutulduktan sonra son ağırlığı tartıldı. Daha sonra elektroliz süresince toplanması gereken bakır miktarı (*) denklemine göre hesaplandı. Elektroliz verimi hesaplamak için (**) denklemini kullanılarak akım randımanı hesaplandı

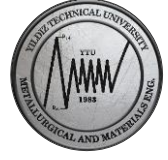
Katot levhanın ilk ağırlığı	92,59316 g
Katot levhanın son ağırlığı	92,9137 g
Biriken bakır miktarı	0,3205 g
Bakırın atom ağırlığı (A)	63,54 g/mol
Bakırın valans sayısı (z)	2
Faraday sabiti (F)	96500
Elektroliz süresi (t)	900 sn

$$\text{Katot alanı} = 80 \times 65 = 5200 \text{ mm}^2 = 0,0052 \text{ m}^2$$

$$\text{Katot akım yoğunluğu} = \frac{1,05}{0,0052} = 201,92 \text{ A.m}^{-2}$$

$$M_T = \frac{63,54 \cdot 1,05 \cdot 900}{2 \cdot 96500} = 0,3111 \text{ g}$$

$$\beta = \frac{0,3205}{0,3111} \times 100 = \% 103,02$$



c-Örnek Yorumlama

Rafinasyon elektrolizi sonucu elde ettiğimiz verim (%99,2) deneyin doğru bir şekilde yapıldığını gösterdi. Ancak redüksiyon elektrolizinde teorik olarak toplanması gereken miktardan daha fazla miktar bakır toplanmıştır. Bunun nedenleri: akım yoğunluğunun tam ayarlanamaması ya da anot ve katot plakalarının birbirine olması gerenden daha yakın olmasından kaynaklanıyor olabilir.

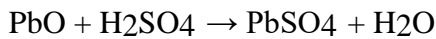
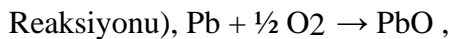
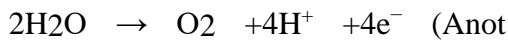
Rafinasyon elektrolizinde kazılan bakır, ateşle rafine edilmiş %98-99 saflıktaki anot plakanın çözünmesiyle elde edilmiştir. Buna karşılık indirgenme yani redüksiyon elektrolizinde ise elektrolit içindeki bakır kazanılmıştır. Rafinasyon elektrolizi ile redüksiyon elektrolizi arasındaki farklardan biri, kullanılan anot plakasıdır. Redüksiyon elektrolizinde kurşun plaka kullanıldı ve kullanılan plakada herhangi bir çözünme olmadı.

Kurşun plaka kullanılmasının nedeni, kurşun direkt olarak çözünmeyen PbSO₄ oluşturarak anotyüzeyinde kalır. Anot bakırı fazla miktarda kurşun içerirse oluşan PbSO₄ yüzeyi tamamen kaplayarak anodun pasifleşmesine neden olur.

Diğer bir fark, oluşan anot reaksiyonlarıdır. Rafinasyon elektrolizinde anottan çözünen metal iyonları katotta redüklenirken, redüksiyon elektrolizinde çözünmeyen anotlar (genellikle %4 – 6 Sb içeren kurşun alaşımları) kullanıldığından, anot reaksiyonu elektrolitte bulunan bir anyon veya molekülün oksidasyonu ile sağlanmalıdır. Oksidasyon işlemi, sulu çözeltilerde suyun disosiyasyonu sonucu oluşan OH⁻ iyonunun üstlendiği bir görevdir. Aşağıda rafinasyon ve redüksiyon elektrolizi anot reaksiyonları verilmiştir.

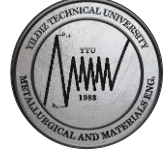
Kurşun bazik bir metal olmasına rağmen; bakır redüksiyon elektrolizinde anot malzemesi olarak kullanılmasının neden ve/veya nedenlerini ilgili reaksiyonlar eşliğinde açıklayınız.

EMF serisine baktığımızda kurşunun hidrojenden daha bazik olduğunu, bakırın ise daha soy olduğunu görebiliriz. Bu basit yaklaşımla da kurşunun bakır redüksiyon elektrolizi esnasında anot olarak kullanıldığı taktirde çözüneceğini söyleyebiliriz. Fakat kurşun, bakır redüksiyon elektrolizinde, suyun parçalanmasıyla ortaya çıkan O₂ ile de PbO ve bu PbO, H₂SO₄ çözeltisiyle PbSO₄ bileşimini yapar. Bu bileşikler kurşun anot yüzeyini kaplar ve kararlı bir anot yüzeyi meydana getirir. Bunun sonucunda kurşun çözünmez ve bu sebeple anot malzemesi olarak kullanılır.



4. DENEYDE KULLANILAN MALZEME VE CİHAZLAR

- Elektroliz hücresi,
- Doğru akım güç kaynağı (voltmetre, ampermetre ve bağlantı kabloları),
- Bakır-sülfat ve sülfürik asit çözeltisi (Elektrolitte 35-50 g/L Cu içeren çözelti, 140-



220g/L H₂SO₄), alkol (temizleme işlemi için), katkı malzemeleri olarak, jelatin tozu ve tiyoüre (0,001 gr)

- Hassas terazi,
- Beherler,
- Katot elektrolitik bakır ve anot blister bakır (yüksek sıcaklıklarda saflaştırılmış) plakaları (saflaştırma elektrolizi için),
- Katot paslanmaz çelik ve anot kurşun plakalar (geri kazanım elektrolizi için),
- Isıtıcı, manyetik karıştırıcı, kumpas.

Katkı malzemelerinin görevleri:

Jelatin: Katot üzerine biriken bakırın, yüzeye düzgün ve homojen olarak bağlanmasını sağlayarak ince kristalli sert bir bakır yapısı oluşturur.

Tiyoüre: Jelatinin yan etkilerini ortadan kaldırır ve katot malzemesi yüzeyindeki sivri uçlarla çukurlukları izole eder.

5. DENEYİN YAPILIŞI

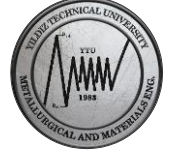
Belirtilen miktarlarda bakır-sülfat (CuSO₄) ve H₂SO₄ tartılarak elektrolit çözeltisi hazırlanır ve beher içine konulur. Belirtilen miktarlarda jelatin tozu ve tiyoüre çözeltiliye eklenerek karıştırılır. Metalin toplanacağı malzeme (katot levha) alkolle temizlenip kurutulduktan sonra hassas terazide tartılarak sonuç kaydedilir. Anot ve katot elektrotlar elektrolit çözeltisi içine yerleştirilir. Doğru akım güç kaynağının (+) kutbuna anot levhanın bağlantı kablosu; (-) kutbuna ise katot levhanın bağlantı kablosu takılır. Akım yoğunluğu olarak bakırın saflaştırılması ve geri kazanım elektroliz deneylerinin her ikisinde de 150 A/m² göz önüne alınarak, katot levhanın elektrolit içine batan kısmının alanı hesaplanır ve buna göre devreden geçirilecek akım miktarı belirlendikten sonra doğru akım güç kaynağı çalıştırılarak devreye akım verilir. 15 dakika elektroliz işlemine devam edilir ve tam zamanına göre güç kaynağı kapatılarak devreye verilen akım kesilir. Katot levha, başlangıçtaki gibi alkolle temizlenerek kurutulur ve son ağırlığı tekrar tartılır. Katotta toplanan madde miktarı belirlenir ve teorik olarak birikmesi gereken miktarla karşılaştırılarak yukarıda verilen bağımlılar yardımı ile akım verimi ve deneysel hata payı hesaplanır. Her iki deneyin de yapılışı aynı şekilde yürütülür.

6. KAYNAKLAR

- [1] POPOV K.I., DJOKIĆ S.S., GRGUR B.N., “Fundamental Aspects of Electrometallurgy”, 2002
- [2] YTÜ Metalurji Müh., “Demir Dışı Metal Üretimi Laboratuvar Kitapçığı”, 1997
- [3] EKERİM, A., Elektrometalurji Ders Notları, 2010
- [4] BOR, F.Y., “Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II”, Birinci Baskı, 1989
- [5] Arslan, F., Arın T., “Elektroliz Deney Föyü” KTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Trabzon 2010
- [6] Alver, Ü., Sarı, A., Güler, O., Elektroliz Yöntemi İle Metal Saflaştırma ve Geri Kazanımı, KTÜ Metalurji ve Malzeme Müh. Böl. Laboratuvar Föyü, 2016
- [7] İncekara M., “Elektroliz Yöntemiyle Bakır Tozu Üretilmesi”, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 69-79, 2008



2022-2023 Bahar MEM3952 Laboratuvar II
Deney 7: Redüksiyon Elektrolizi



- [8] Güzey G. , “Elektrometalurjik Yöntemlerle Metalik Bakır ve Bakır-Kalay Alaşım Tozlarının Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu”, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 12, 13, 14, Haziran 2009
- [9] <http://www.corrosion-doctors.org>
- [10] <http://chemed.chem.wisc.edu>
- [11] <http://www.drkn.yzi.me/copper.doc>
- [12] Kocaeli Üni., Kimya Müh., Genel Kimya Laboratuvar Föyü
- [13] Tholego P., Aubrey R., Katlego R., Nhlanhla O., Stephen S., Thapelo S., ‘Production of Copper Concentrate and 99.99 % Copper Cathode from Low-grade Copper Ore in Frank’, Environmental and Materials Engineering, University of Leeds, 2012

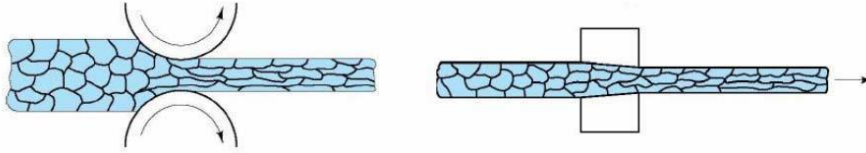
DENEY 8: YENİDEN KRİSTALLEŞME

1. DENEYİN AMACI

Soğuk şekillendirilmiş malzemelere uygulanan yeniden kristalleşme tavının, malzemelerin tane yapısı ve mekanik özelliklerinde meydana getirebileceği değişikliklerin gözlenmesi. Deformasyon oranı, tav süresi ve sıcaklığının yeniden kristalleşme prosesi üzerindeki etkilerinin incelenmesi.

2. TEORİK BİLGİ

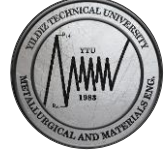
Soğuk işlem, malzemeye uygulanan bir plastik deformasyon prosesi (haddeleme, tel çekme, derin çekme vb.) sonucunda oluşan dislokasyonların hareketi yardımıyla gerçekleştirilen bir şekillendirme yöntemidir. Soğuk işlem görmüş metalin kristal tane yapısı bozulur ve taneler **Şekil 1**'de görüldüğü üzere şekillendirme doğrultusunda uzar.



Şekil 1: Plastik deformasyon esnasında tane yapısında meydana gelen bozulma [1].

Bir metale soğuk şekil verme işlemi uygulandığında, metalin dislokasyon yoğunluğu ve buna bağlı olarak mukavemeti artarken, sünekliliği ve tokluğu ise azalır. Bu olaya pekleşme adı verilir. Plastik deformasyon sırasında atomlar arası boşlukların oluşması ve bu boşlukların konsantrasyonunun artan deformasyon miktarı ile giderek artması, malzemede çatlakların oluşumuna ve yırtılmalara sebep olabilmektedir. Bu nedenle, malzemeye pekleşme ile verilebilecek deformasyon oranı sınırlıdır. Ayrıca, pekleşme ile ulaşılan yüksek sertlik ve mukavemet değerleri belirli uygulamalarda yararlı olsa da, daha sonraki şekillendirme işlemleri için malzemenin genellikle orijinal durumuna döndürülmesi gerekmektedir. Soğuk işlem sonucunda artan dislokasyon yoğunluğu, kafeste önemli bir gerinim enerjisinin depolanmasına yol açar. Sonuç olarak, soğuk işleme maruz bırakılan malzemeler termodinamik olarak kararsızdır ve daha düşük bir serbest enerji durumuna dönme eğilimindedir. Bu nedenle malzemeye dışarıdan bir enerji (ısı) verilmesi durumunda, malzeme eski kararlı haline ulaşır. Bu olaya yeniden kristalleşme adı verilir. Yeniden kristalleşme, plastik deformasyon esnasında şekil değiştirme yönünde uzayarak lifsi hale gelmiş tanelerin, eş eksenli bir formda tekrar oluştuğu bir prosestir.

Bir metalin belirli bir sıcaklıkta yeniden kristalleşme gösterebilmesi için belirli bir oranda deformasyona uğratılmış olması gerekir. Bu değere, kritik deformasyon oranı adı verilir. Artan deformasyon miktarı



ile malzemede depolanan enerjinin artması sonucunda çekirdekleşme kolaylaşır. Böylece aynı sıcaklıkta tavlendiğinde daha fazla soğuk deformasyon gören metal daha hızlı yeniden kristalleşmektedir. Ayrıca malzemede mevcut alaşım elementleri, bu elementlerin dağılımı (katı çözültü veya ikincil faz) ve malzemenin proses öncesi tane boyutu yeniden kristalleşme karakteristiklerini etkileyen parametrelerdir. Soğuk işlem görmüş malzemeye uygulanan tavlama işlemi toparlanma, yeniden kristalleşme ve tane büyümesi adımlarından oluşur [2], [3].

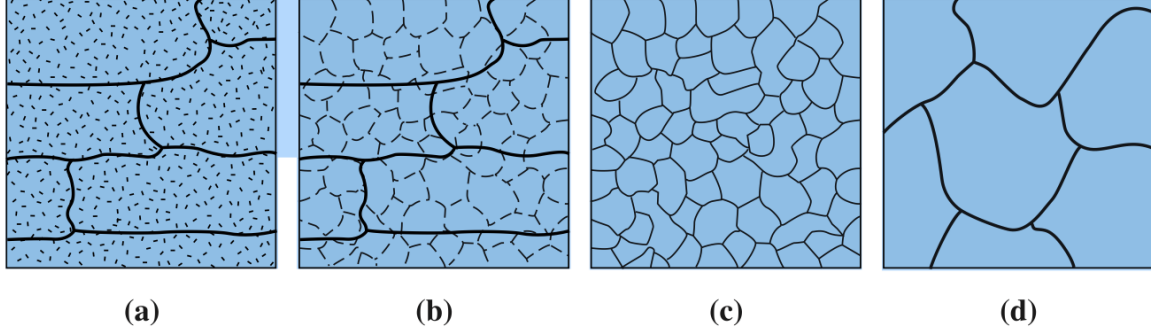
Toparlanma: Soğuk işlem sonrası malzeme mikroyapısı yoğun miktarda dislokasyon içeren, deforme olmuş tanelerden meydana gelir. Artan sıcaklıkla birlikte açığa çıkan termal enerji, dislokasyonların hareket etmesini ve poligonize olmuş bir alt tane yapısını oluşturmalarını sağlar (**Şekil 2b**). Toparlanma sonucunda malzemenin dislokasyon yoğunluğu, dolayısıyla mekanik özelliklerinde radikal bir değişim olmaz. Dislokasyonların daha düzenli bir yapıda dizilmeleri sonucunda plastik şekil verme sonucu açığa çıkan kalıntı gerilmeler giderilir. Bu nedenle toparlanma işlemi genellikle gerilim giderme tavlama olarak bilinmektedir. Ayrıca, toparlanma sonucunda malzemenin elektriksel iletkenliği ve korozyon direnci artar.

Yeniden Kristalleşme: Soğuk işlem görmüş bir metalik malzeme, belirli bir sıcaklığa ulaştığında toparlanma sonucu poligonize olmuş yapının hücre sınırlarında yeni eş eksenli ve iç gerilmeksiz taneler oluşur ve dislokasyonlar giderilir (**Şekil 2c**). Böylece malzemenin mukavemeti azalırken, sünekliği ise artmış olur. Soğuk şekillendirilmiş malzemede yeni tanelerin oluşması yeniden kristalleşme olarak adlandırılır. Yeniden kristalleşmenin itici gücü, soğuk işlem görmüş malzeme ile yeniden kristallenmiş malzemenin iç enerjileri arasındaki farktır. Yeniden kristalleşme sıcaklığı, soğuk deformasyona uğratılmış malzemede 1 saat içerisinde yeniden kristalleşmenin %50'sinin tamamlandığı sıcaklıktır. Bu değer genellikle malzemenin ergime sıcaklığının %40'ına tekabül etmekle birlikte, aşağıda verilen parametrelere bağlı olarak önemli ölçüde değişebilmektedir.

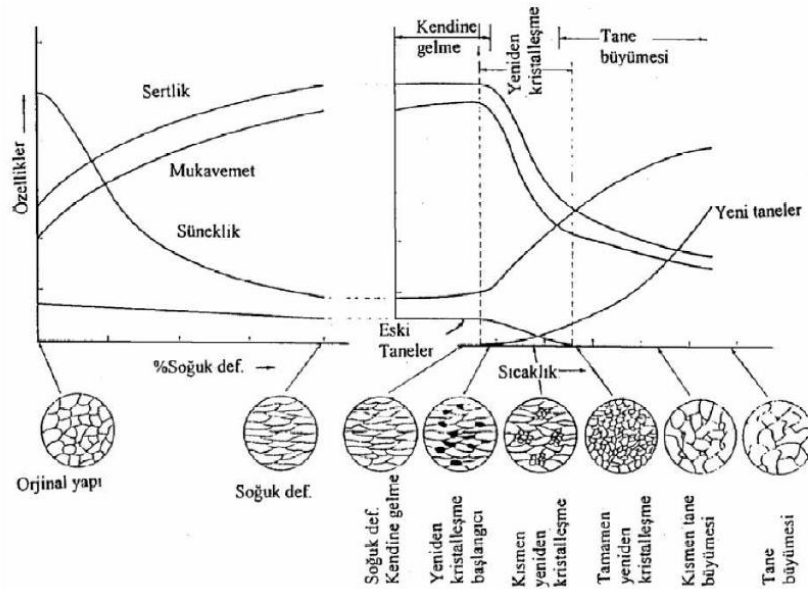
- Yeniden kristalleşme sıcaklığı artan deformasyon oranıyla azalır. Deformasyon oranının artması, malzemenin iç enerjisini artırır ve yeni tanelerin çekirdeklenmesini kolaylaştırır.
- Soğuk işlem sonrası malzemenin tane boyutu yeniden kristalleşme sıcaklığını önemli ölçüde etkiler. Daha küçük tane boyutu, yeni tanelerin çekirdeklenebileceği bölge sayısını artırır, böylece yeniden kristalleşme, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.
- Saf metallerin yeniden kristalleşme sıcaklığı, alaşımlardan daha düşüktür.
- Tavlama süresinin artması ile yeni tanelerin çekirdeklenme ve büyümesi için daha fazla zaman olduğundan yeniden kristalleşme daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir.

Tane Büyümesi: Malzemenin yeniden kristalleşme sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta tutulması yeni oluşan tanelerin büyümesine neden olur (**Şekil 2d**). Tane büyümesinin itici gücü toplam tane sınırı

alanının azaltılıp iç enerjinin düşürülmesi eğilimidir. Tane büyümesi, malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi sebebiyle genellikle istenmeyen bir durumdur.



Şekil 2: Metalik bir malzemenin; (a) soğuk işlem sonrası, (b) toparlanma sonrası, (c) yeniden kristalleşme sonrası (d) tane büyümesi sonrası mikroyapı görüntüleri [1]

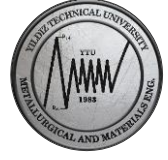


Şekil 3: Soğuk deformasyon ve tavlama sonucunda malzeme yapısı ve özelliklerinde meydana gelen değişimlerin şematik gösterimi [2].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kullanılan Alet, Cihaz ve Malzemeler

1. Haddelenmiş Al numuneleri (1xxx serisi)
2. Etüv
3. Optik mikroskop
4. Vickers sertlik ölçüm cihazı



Deneyin Yapılışı

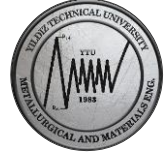
- Haddeleme prosesi ile farklı oranlarda soğuk deforme edilen numuneler metalografik olarak hazırlanır.
- Numunelerin mikroyapıları incelenir, tane boyutu ve sertlik değerleri belirlenir.
- Numunelere, 100 °C ve 150 °C sıcaklıklarda, 60 ve 90 dakika süre ile yeniden kristalleşme tavlı uygulanır.
- Tavlama işlemi sonrasında metalografik olarak hazırlanan numunelerin mikroyapıları incelenir, tane boyutu ve sertlik değerleri belirlenir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneyler sonucunda, yeniden kristalleşme tavlama sürecinin soğuk işlem görmüş malzemenin tane yapısı ve sertlik değerlerinde meydana getirdiği değişimler incelenmiş, ayrıca deformasyon yüzdesi, tavlama süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin proses üzerindeki etkileri belirlenmiş olur.

5. KAYNAKLAR

- [1] D. Askeland, *Essentials of Materials Science and Engineering*, 2nd ed. 2010.
- [2] “Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Malzeme Laboratuvarı Deney Föyü,” 2014.
- [3] R. E. Smallman and A. H. W. Ngan, *Modern Physical Metallurgy*. Elsevier, 2014. doi: 10.1016/C2011-0-05565-5.
- [4] Z. Huda, *Metallurgy for Physicists and Engineers: Fundamentals, Applications, and Calculations*, 1st ed. CRC Press, Taylor & Francis Group LLC., 2020.



DENEY 9: SERTLEŞTİRME

1. **DENEYİN AMACI:** Farklı türdeki çeliklere uygulanan sertleştirme ısıl işlemindeki soğutma sistemlerinin, çeliklerin mikro yapı ve sertliği üzerine etkisinin incelenmesi.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Alaşım Durumuna Göre Çelikler

- Alaşım-sız Çelikler: Yapı Fe-C'dir. Az miktarda P, S, N, Si ve Mn vardır.
- Düşük Alaşım-lı Çelikler: (Mn, Si, W, V, Ti, v.b.). Bunların toplam miktarları %2 'in altındadır.
- Orta Alaşım-lı Çelikler : % 2-5 arasında ise orta alaşım-lı çelikler.
- Yüksek Alaşım-lı Çelikler: Bu maddelerin toplamı %5'in üzerindedir.

2.2 Alaşım Elementlerinin Çeliğe Etkileri

1) **Karbon Elementinin Etkisi** Çelikte sertleştirici etkisi olan başlıca elementtir. Sertlik ve çekme dayanımını artırır. Ancak dövme ve kaynak edilebilme özelliklerini olumsuz yönde etkiler.

2) **Krom Elementinin Etkisi** Çeliğin korozyona direncini, sertleşme özelliğini ve aşınma direncini artırır. Yüksek sıcaklıklarda dayanımı sağlar. Çelikte % 1 krom artışına karşılık çekme dayanımında 8- 10 kg/mm²'lik bir artış görülür.

3) **Nikel Elementinin Etkisi** Çeliğin sünekliğini azaltmadan dayanımını artırır. Nikel özellikle düşük sıcaklıklarda yapı çeliklerinin çentik darbe dayanımını artırır.

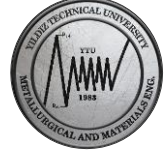
4) **Mangan Elementinin Etkisi** Çeliğin dayanımını geliştirir. Esnekliğini az miktarda azaltır. Dövme ve kaynak edilebilme özelliğini artırır. Manganın sertlik ve dayanım arttıran özelliği karbon miktarına bağlıdır. Ayrıca su verme derinliğini artırır.

5) **Silisyum Elementinin Etkisi** Çelik yapımında önemli bir oksijen giderici olarak kullanılır. Çok düşük alaşım-lı karbon çeliğine ilave edildiği zaman yüksek manyetik kabiliyeti olan gevrek malzeme elde edilir. Silisyumun mangan, krom ve vanadyum gibi diğer alaşım elementleriyle birlikte kullanılmasının nedeni çeliğin yapısındaki karbürleri stabilize etmektir.

6) **Molibden Elementinin Etkisi** Molibden tek başına çok az çelikte kullanılmasına rağmen nikel, krom veya her ikisi ile birlikte çok yaygın olarak kullanılır. Çeliğin çekme dayanımını ısıya karşı dayanımını ve kaynak edilebilme özelliğini artırır. Yüksek miktarda molibden çeliğin dövülmesini güçleştirir. Molibden karbonla birleştiğinde kuvvetli karbür meydana getirdiğinden takım çeliklerinde kullanılır.

7) **Vanadyum Elementinin Etkisi** Vanadyum çeliğe çok geniş sertleşme imkanı verir. Çeliğin yüksek sıcaklıklara dayanımını artırır. Vanadyumlu çeliklerin temperleme ile yumuşatılması çok zordur. Bu nedenle takım çeliklerinde çok yaygın olarak kullanılır.

8) **Tungsten (Wolfram) Elementinin Etkisi** Takım çeliklerinde yaygın olarak kullanılır. Çeliğin sertlik ve tokluğunu artırır.



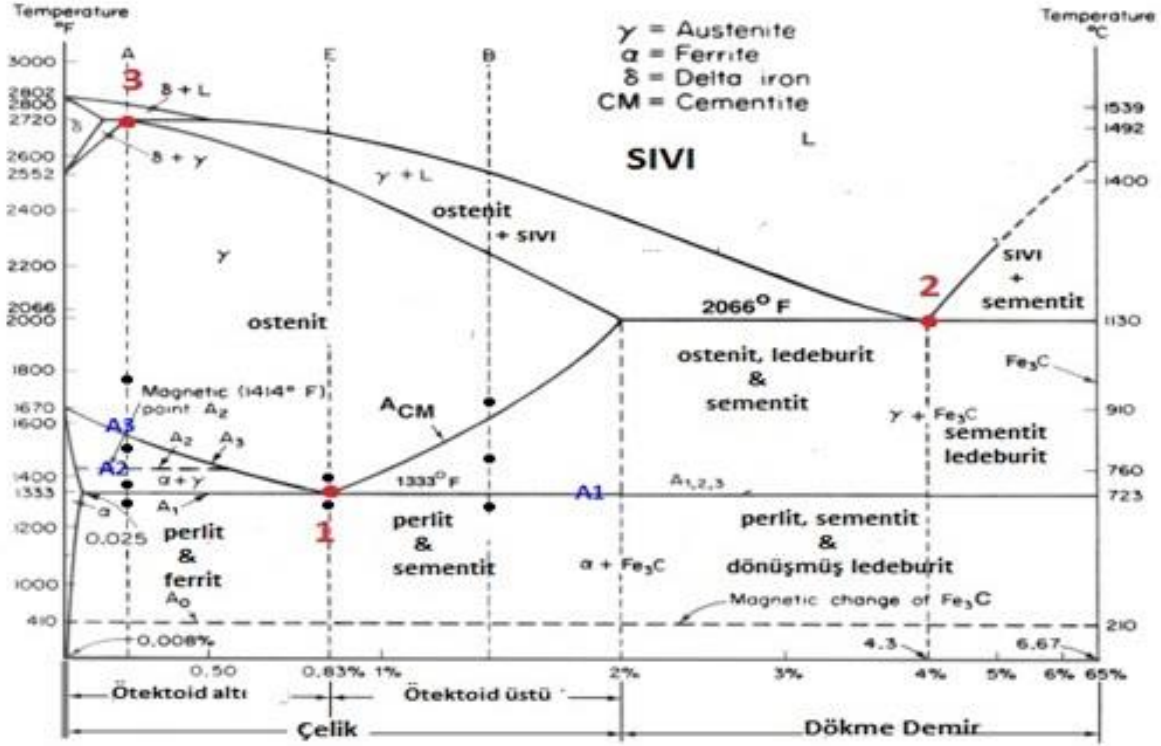
- 9) Kobalt Elementinin Etkisi** Yüksek sıcaklıklarda tane büyümesini önler. Isıya dayanıklılığı ve aşınma direncini artırır. Çoğunlukla takım çeliklerinde kullanılır.
- 10) Kükürt Elementinin Etkisi** Otomat çelikleri hariç hiçbir çelikte bulunması istenmez. Çeliği kırılğan yapar. Mangana katılarak etkisi en aza indirilir.
- 11) Alüminyum Elementinin Etkisi** Çeliğin ısı işlem ve sıcak şekillendirme esnasında tane büyüklüğünü kontrol etmek için kullanılır. Alüminyum yaşlanma direncini arttırdığından derin çekme saclarında bir miktar kullanılır.
- 12) Fosfor Elementinin Etkisi** Kükürt gibi çeliği kırılğan yapar. Otomat çelikleri hariç diğer çeliklerde en az düzeyde olması istenir.
- 13) Oksijen Elementinin Etkisi** Kaynar çelik türlerinde daha çok bulunur ve oluşturduğu oksit kalıntılarıyla tehlike yaratır.
- 14) Bakır Elementinin Etkisi** Çeliğin akma ve çekme dayanımını artırır. Ancak elastikiyetini azaltır. Çeliğin kaynak edilme özelliğini etkilemez. Çeliğin korozyon direncini arttırmak için kullanılır. Çelikteki bakır miktarı %0,2 - %0,5 arasındadır.
- 15) Azot Elementinin Etkisi** Çeliğin dayanımını ve sertliğini artırır. Talaşlı işlemini kolaylaştırır. Ancak çeliği kırılğan yapar. Alüminyumla birlikte kullanıldığında nitrat oluşturur. Dayanım ve tokluk iyileşir.
- 16) Hidrojen Elementinin Etkisi** Çelikte bulunması hiç arzu edilmeyen bir elementtir. Çeliğe kullanılan hurdadan, katkı maddelerinden veya havadaki nemden girer. Çeliğin yorulma direncini azaltır.

3. SERTLEŞTİRME

Kafes yapısında çözülmüş karbon atomları içeren KYM östenitten, yavaş soğuma sonucu ferrit+perlit dönüşümü engellenerek, hızlı soğumayla, oda sıcaklığında KHM kafesinde, kenar ortalarında karbon içeren kısmen C ayrıtı uzamış tetragonal hacim merkezli martenzit oluşturma işlemidir.

3.1 Sertleştirme nasıl yapılır?

Sertleştirme işlemi, öncelikle çelik parçanın östenit faz sıcaklığına kadar ısıtılması ve bu sıcaklıkta belli bir süre tutularak uygun bir ortamda hızla soğutulması işlemidir. Östenit fazda homojen bir yapıya ulaşması belirler ve bu süre çeliğin kimyasal bileşimine bağlı olarak değişir. Östenit faz sıcaklığında homojenliği sağlamak için yeterli süre bekletilmiş çelik parça, yüksek hızla soğutulursa martenzite dönüşür.



Şekil 1. Demir-karbon denge diyagramı

Dönüşüm esnasında çeliğin kristal yapısında yüzey merkezli kübikten hacim merkezli tetragonal kristal yapısına değişiklik olur. Hacim merkezli tetragonal kristalin boyutlarındaki oran (c/a oranı), çeliğin kimyasal bileşimindeki karbon miktarındaki artışa bağlı olarak buyur. Martenzit sertliğinin esası çeliğin kristal yapısındaki bu değişikliktir. Ostenitin martenzite dönüşümünün birkaç önemli karakteristiği vardır bunlar.

- Dönüşüm, difüzyonla değil, bir kayma hareketi sonucudur.
- Kimyasal bileşiminde bir değişiklik olmaz.
- Dönüşüm sadece sıcaklık azalmasına bağlıdır. Soğuma durursa dönüşümde durur.

3.2 Sertleştirme İçin Yapılan Soğutma İşlemi

Bir çeliğin ostenitleştirme sıcaklığından soğutulması pratik olarak zaman- sıcaklık- donuşum diyagramlarıyla izah edilebilir bu diyagramlarda donuşum durumunda zaman ve sıcaklığa bağlı olarak verilir. Bu tip diyagramlara Amerikan literatürleri TTT diyagramı (Time-Temperature-Transformation) veya S ergisi adını verir. S ergisi; östenit dönüşümünün belirli bir sıcaklıkta meydana gelmesi halinde , çeşitli sıcaklıklarda ostenitin ayrımsaya başladığı ve ayrışmanın tamamladığı süreler ile , sıcaklık arasındaki ilişkiyi ve donuşum ürünlerini gösteren grafikdir.

İzotermik Dönüşüm: Donuşumun sabit sıcaklıkta meydana gelmesine izotermik donuşum denilmektedir. Donuşumun esası; çeliğin ostenitleştirme sıcaklığından ani olarak izotermik donuşum meydana geleceği sabit sıcaklığa kadar soğutmalı ve bu sıcaklıkta arzu edilen donuşum tamamlanıncaya kadar tutmak ve sonra tekrar parçayı oda sıcaklığına kadar soğutmaya terk etmektir.

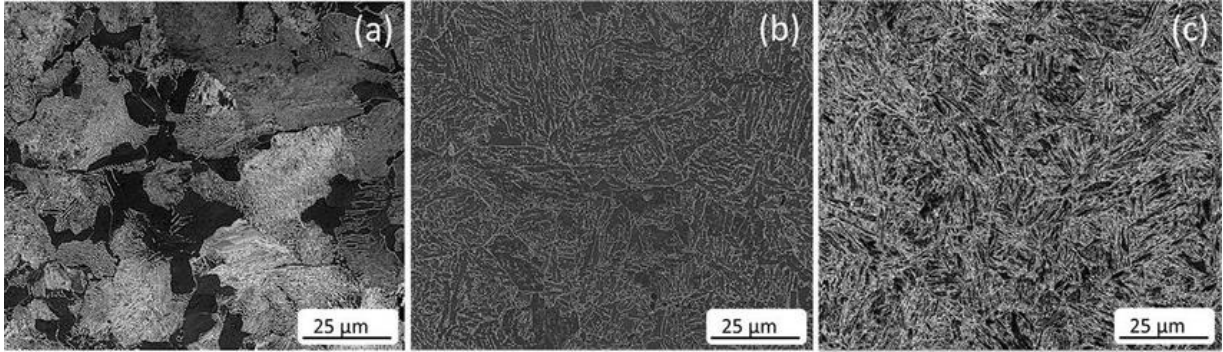
Sürekli Soğutma: Muhtelif hızlarla sürekli soğutma yöntemidir. İzotermik soğutmadan farklı olarak sürekli soğutmada esas ostenitleştirilmiş çeliğin genellikle oda sıcaklığında bulunan soğutma ortamı içerisine parçanın daldırılmasıyla, parça sıcaklığın ostenitleştirme sıcaklığından takriben oda sıcaklığına kadar sürekli olarak düşülmesidir. Soğutma hızlı olursa martenzit yapı, yavaş olursa perlit-ferrit yapısı oluşur.

3.3 İzotermik Dönüşümle Oluşan Yapılar

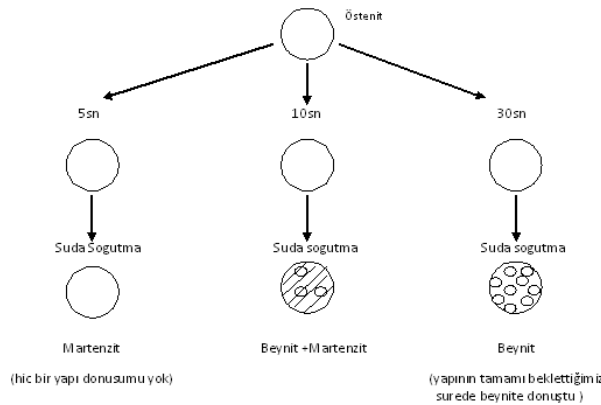
Perlit: Ostenitten izotermik olarak yani sabit sıcaklıkta zamanın artmasıyla meydana gelir. Perlit; ostenitin A_1 ile TTT diyagramının burnu arasında (540°C) sıcaklıklardaki ayrımsa urunudur.

Beynit: TTT diyagramının burnu civarında hem perlit, hem de beynit oluşur. Burun bölgesinin altında ve M_s noktasının üzerindeki sıcaklıklarda ostenitin izotermal donuşum ürünü beynittir. 235°C ve 550°C arasındaki sıcaklıklarda beynit donuşumu meydana gelir. Bu yapı perlitik yapıdan farklıdır ve iğnesel bir görünüştedir. Beynitte perlit gibi, ferrit ve sementitin çok sıkı karışımıdır. Beynit yapısı, perlitte olduğu gibi lamelli olmayıp küreseldirler. Zira karbür tanecikleri, bu yapıda ferrit içinde kürecikler halinde dağılmıştır.

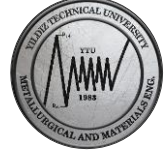
Martenzit: Ostenitin 225°C 'nin (M_s sıcaklığı) altındaki sıcaklıklarda donuşum ürünüdür. Martenzit mikroskopta iğnesel bir şekilde görülür.



Şekil 2. Ferrit-perlit, beynit, temperlenmiş-martenzit



Şekil 3. Östenitten yapı dönüşümü



3.4 Sertleştirme İçin Soğutma

Kullanılan ortamlar; su, yağ, polimer katkılı su, hava, tuzlu su, tuz banyoları, akışkan yatak fırınları Bunların soğutma hızları birbirinden farklıdır. En hızlı tuzlu suda soğuma olur.

soğutma hızını:

- Soğutucu ortamın cinsi
- Soğutma ortamının karıştırılması
- Soğutma ortamının sıcaklığı
- Parça ebadı etkiler.

4. Deneysel çalışmalar

4.1 Kullanılan Alet, Cihaz ve Malzemeler

- Kül fırını
- Düşük, orta ve yüksek alaşımli çelik parçalar
- Soğutma düzenekleri
- Zımpara parlatma ve dağlama ekipmanları
- Optik mikroskop
- Sertlik cihazı

4.2 Deneyin yapılışı

Çelik malzeme içerdiği karbon miktarına göre östenit bölgeye kadar ısıtılıp (AC3 hattı üzerine) 1 saat belirlenen sıcaklıkta tutulur. Daha sonra metal parçalar fırından alınarak havada suda ve yağda olmak üzere 3 farklı ortamda soğutulur. Sonuç olarak 3 farklı parça 3 farklı soğutma ortamında soğutulup toplamda 9 adet parça, numune hazırlama işlemlerinden geçirilerek optik mikroskopta mikro yapıları incelenir. Mikro yapıların malzeme türüne ve soğutma ortamına göre nasıl değiştiği incelenip değerlendirilir. Numunelerin sertlik değişimlerinin ölçümü Rockwell sertlik cihazı ile numunenin 3 farklı yerinden yapılır.

5. Ödevler

- Soğutma ortamı ve alaşım miktarının sertlik ve mikro yapıya etkisinin yorumlanması,
- Elde edilen mikro yapıların ve sertliklerin arasındaki ilişkinin yorumlanması,
- Sertlikleri grafiklerinin çizilmesi.