

ULTRASONİKASYON İŞLEMİNDE PROB ÇAPININ TiO_2 VE ZrO_2 TOZLARININ YAPI VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

(EFFECT OF PROBE DIAMETER ON STRUCTURE AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF TiO_2 AND ZrO_2 POWDERS IN ULTRASONICATION PROCESS)

H.Z. AKBAS¹, Z. AYDIN², I.H. KARAHAN³, T. DILSIZOĞLU⁴, S. TURGUT⁵

ÖZ

Bu çalışmada, ultrasonikasyon işleminde prob çapının, TiO_2 ve ZrO_2 tozlarının yapısı ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Tozlara 7 mm ve 40 mm çaplarındaki titanyum prob ile üretilen yüksek yoğunluklu ultrases dalgalarına maruz bırakılmıştır. X-ışını kırınım (XRD) analizi ile ultrasonikasyon işlemi uygulanan tozlarda bazı yüzeylerin ortadan kaybolduğu ve bazı yeni yüzeylerin ortaya çıktığı bulunmuştur. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) analizi bu yöntemle mikronaltı tane boyutlu tozların elde edilebildiğini göstermiştir. Büyük genlikli ultrasesüreten 7 mm çaplı probun küçük genlikli ultrases üreten 40 mm çaplı probdan daha etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: oksitler, ultrasonik, ufalama, mikronaltı.

ABSTRACT

The effect of the probe radius on structural and morphological properties of TiO_2 and ZrO_2 powders in ultrasonication process have investigated in this study. The powders have exposed the high-intense ultrasound generated by the titanium probes diameter of 7 mm and 40 mm. X-ray diffraction (XRD) analysis proved that the some phases of the samples have disappeared while the some new phases of them have emerged after ultrasonication. Scanning Electron Microscopy (SEM) showed that the submicron particles could be obtained by the method. 7 mm probe generated by a high amplitude ultrasound was more effective than 40 mm diameter generated by a lower amplitude ultrasound.

Keywords: oxides, ultrasonic, de-agglomeration, submicron.

¹ Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, HATAY, hatice-akbas@windowslive.com (sorumlu yazar)

² Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, HATAY, zekiydn@gmail.com

³ Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, HATAY, ihkarahan@gmail.com

⁴ Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, HATAY, tuncaydilsiz@hotmail.com

⁵ Mustafa Kemal Üniversitesi, MARGEM, HATAY, selvinustabas@gmail.com

1. GİRİŞ

Titanyum dioksit (TiO_2) ve zirkonya (ZrO_2) tabanlı metal oksit tozları sağlık sektöründen endüstriyel uygulamalara kadar birçok alanda kullanılan oldukça fonksiyonel malzemelerdir. TiO_2 geçiş metal oksit ailesindedir. 20. Yüzyılın başlarında beyaz boyalarda pigment olarak zehirli kurşun oksitlerin yerine kullanılmaya başlanması ile birlikte endüstriyel önemini arttırmıştır [1]. TiO_2 yüksek geçirgenliği, kırılma indeksi, dielektrik sabiti [2] ve iyi kimyasal kararlılığı ile yaygın kullanım özelliğine sahip bir yarıiletken [3, 4]. TiO_2 anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal forma sahiptir [5]. Rutil ve anataz fazları tetragonal yapıda, brokit fazı ise ortorombik yapıdadır [6]. TiO_2 'nin elektron bant aralığı anataz faz için 3,20 eV; rutil fazı için 3,05 eV; brokit fazı için 2,96 eV'dir [7]. TiO_2 gaz sensörlerinde, güneş/lityum pillerinde, antibakteriyel uygulamalarda, kemik implantlarında, biyosensör ve biyouyumlu malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır [8].

Saf ZrO_2 genellikle üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır: Monoklinik, tetragonal ve kübik. Bu fazlar denge koşulları altında kimyasal kompozisyona ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilebilir [9]. Monoklinik faz $1170^\circ C$ 'ye kadar karalı yapıya sahip olmakla birlikte daha yüksek sıcaklıklarda tetragonal faza dönüşür. Tetragonal faz $2370^\circ C$ 'ye kadar kararlıdır ve bu sıcaklığın üzerinde kübik faza dönüşür [10, 11]. Kübik ZrO_2 sadece $2370^\circ C$ den erime noktası olan $2680^\circ C$ ye kadar kararlıdır ve düşük sıcaklıklarda kararlı değildir. Tetragonal ZrO_2 elektronik yapısı bakımından daha kovalent ve daha geniş band aralığına sahip olduğu için kübik ZrO_2 den daha kararlıdır [12]. Zirkonyum dioksit (ZrO_2), yüksek sıcaklıklarda çalışabilme, korozyon ve aşınmaya dayanım, yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu, yarı iletkenlik, ısıl ve difüzyon bariyer davranışı ve biyo-uyumluluk gibi ilgi çekici özellikleri sebebi ile ileri teknoloji mühendislik uygulamalarında oldukça fazla kullanım alanı bulmaktadır [13–16]. Oda sıcaklığında monoklinik kristal yapıya sahip olan ZrO_2 , ısıtıldığında önce tetragonal, daha yüksek sıcaklıklarda ise yüzey merkezli kübik kristal yapıya dönüşür [16]. ZrO_2 , erime noktasının yüksek olması nedeniyle ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cam ve seramik endüstrisinde, düşük sıcaklıklarda süper-iletken özelliği nedeniyle zirkonyum-niyobyum alaşımli süper-iletken miktatısların yapımında, korozyona dayanıklılığı nedeniyle birçok aletin yapımında, rengi dolayısıyla estetik diş hekimliği uygulamalarında temel malzeme olarak kullanılmaktadır.

TiO_2 ve ZrO_2 tozlarının erime sıcaklıkları oldukça yüksektir [17]. Sentez sırasında yapısı bozulan diğer tozlar, TiO_2 ve ZrO_2 tozları üzerinde birleşerek yeni bir yapı oluştururlar. Mikron boyutunda kullanılan tozların yüzeyinde oluşan yeni yapı bir kabuk oluşturur ve içeride oksitlerin bir kısmı sentez gerçekleşmeden kalır. Dolayısıyla stokiometrik oranda kullanılan diğer tozlardan da yapıya giremeyen bir kısım tozlar kalmaktadır. Mikron boyutunda kullanılan oksit tozlarının neden olduğu bu safsızlık; elektronik uygulamalarda mikroyapının düzensiz oluşması, istenmeyen dirençler veya kayıp akım gibi birçok probleme neden olmaktadır [18–20]. Bu sorunların aşılabilmesi için nano boyutta tozların kullanılması gerekmektedir. Nano boyutta TiO_2 ve ZrO_2 tozları üretilebilmekle birlikte, bu tozların üretiminde kullanılan teknikler ticari boyutlarda üretime elverişli değildir ve oldukça pahalıdır. Bu nedenle, birçok uygulama için mikron boyutunda üretilen tozlar kullanılmaktadır [21].

Mikron boyutunda tane yapısına sahip TiO_2 ve ZrO_2 tozlarının farklı yöntemler kullanılarak parçalanması ve yüzeylerinin aktive edilmesi üretilen seramiklerin

iyileştirilmesini sağlamaktadır. Bu işlem içingeleneksel bilye kullanılarak mekanik [18,20]veya son birkaç yıldır kullanılmaya başlayan ultrasonik parçalama (de-agglomeration) işlemi [22] uygulanmaktadır. Geleneksel yöntemde öğütme işlemi genellikle 4 saatten fazla sürmektedir [19,23]. Ultrasonik yöntemde ise aynı sonucu elde etmek için gerekli süre 1 saatin altındadır ve son birkaç yıldır kullanılan bu yöntem öğütücü ortam olarak bilye kullanılan geleneksel öğütme yöntemine göre çok daha etkilidir [24]. Ayrıca geleneksel öğütme yönteminde öğütülen malzemeye öğütücü ortamdan ihmal edilemeyecek oranda kirlilik bulaşmaktadır [18]. Ultrasonik parçalama (ultrasonikasyon) işleminin kısa olması ve sadece ses dalgalarının kullanılması nedeniyle öğütmede kullanılan bilyelerden kaynaklanabilecek kirlilik tamamen ortadan kalkmaktadır.

Bu çalışmada, daha önce çalışılmayan, ultrasonik cihazında kullanılan prob çapının TiO_2 ve ZrO_2 tozlarının yapısı ve termal özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. 15 mikron üzerinde granül tipi tane boyutuna sahip olan ZrO_2 tozları ultrasonikasyon işlemi sonrasında mikron altına kadar parçalanmıştır. 5 mikronun üzerinde sıkı bir kümelenmeye sahip olan TiO_2 tozlarının arasındaki mesafe açılmış ve boşluklar oluşmuştur. Bunun için; TiO_2 ve ZrO_2 tozları 7 mm ve 40 mm çaplarında iki prob kullanılarak 30 dk boyunca ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Uygulanan işlem sonrasında tozların yapısal özelliklerindeki değişim XRD ile morfolojik özelliklerindeki değişim SEM ile incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışmada analitik saflıkta TiO_2 (%99.6) (Alfa Aesar) ve ZrO_2 (%99) (teknik) tozları kullanılmıştır. Tozlar; ultra saf su içerisinde sürekli devirde (Cycle:1) 30 dakika boyunca 7mm ve 40mm çaplara sahip problar kullanılarak yüksek yoğunluklu ses dalgasına maruz bırakılmıştır. Bu işlem için, 200W güce sahip 24 kHz frekansa çalışan UP200S Ultrasonik Cihazı (Hielscher Ultrasonics GmbH, Germany) kullanılmıştır. Homojenizasyon işleminden sonra sulu karışım etüvde $100^\circ C$ de 12 saat bekletilerek kurutulmuştur. Ultrasonikasyon şartları Çizelge 1’de toplu olarak verilmiştir.

Çizelge. 1: Ultrasonikasyon Şartları

Numune Kodu	Numune İsmi	Kimyasal Formülü	Prob Çapı	Ultrasonikasyon Süresi (dakika)	Cihazın Frekansı (kHz)	Cihazın Gücü (W)
Z	Zirkonya	ZrO_2	---	30	24	200
Z7mm-30m	Zirkonya	ZrO_2	7 mm	30	24	200
Z40mm-30m	Zirkonya	ZrO_2	40 mm	30	24	200
T	Titanyum dioksit	TiO_2	---	30	24	200
T7mm-30m	Titanyum dioksit	TiO_2	7 mm	30	24	200
T40mm-30m	Titanyum dioksit	TiO_2	40 mm	30	24	200

Ultrasonikasyon sonrası kurutulmuş TiO_2 ve ZrO_2 tozlarında topaklanma olduğundan agat havanda öğütülmüştür. Tozların kristal yapılarındaki değişimi belirleyebilmek için $5 < 2\theta < 90$ aralığında X ışını kırınım (XRD) (Rigaku SmartLab, Japonya) analizi yapılmıştır. Tozların morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL-5500, Japonya) kullanılarak incelenmiştir.

3. SONUÇLAR

3.1. Yapısal Analiz

Saf ZrO_2 (Z) ve TiO_2 (T) tozları ve 30 dakika boyunca ses dalgalarına maruz bırakılan numunelerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri Şekil.1 ve Şekil.2’de gösterilmiştir. Elde edilen desenler Rigaku PDXL X-ışını analizi paket yazılım programı kullanılarak ICDD Kütüphanesi ile eşleştirilmiştir. Şekil.1’de elde edilen XRD deseni ICDD-DB kard no: 01-083-0944 ile baddeleyit fazındaki ZrO_2 ve Şekil.2’de elde edilen XRD deseni ICDD-DB kard no: 01-084-1285 ile anataz fazındaki TiO_2 kimyasal formülü ile eşleşmiştir. Rigaku PDXL X-ışını analizi paket yazılım programından alınan 2θ değerleri ve bu değerlere karşılık gelen fazlar ZrO_2 için Çizelge 2’de ve TiO_2 için Çizelge 3’te verilmiştir. XRD desenlerinde tüm pikler tam olarak konumlarında çıkmıştır. Bu sonuç, ultrasonikasyon işleminin tozların kristal yapısında herhangi bir değişiklik yapmadığını göstermektedir. Bu nedenle; ultrasonikasyon işleminin yapı üzerindeki etkisini incelemek için ultrasonikasyon işlemi uygulanan ve uygulanmayan ZrO_2 ve TiO_2 tozlarının XRD desenlerindeki önemliler seçilerek büyütülmüştür. İncelenen pikler; en büyük pik şiddeti (intensity) değerlerine sahip olanlar ve ultrasonikasyonun etkisini gösteren pikler arasından seçilmiştir.

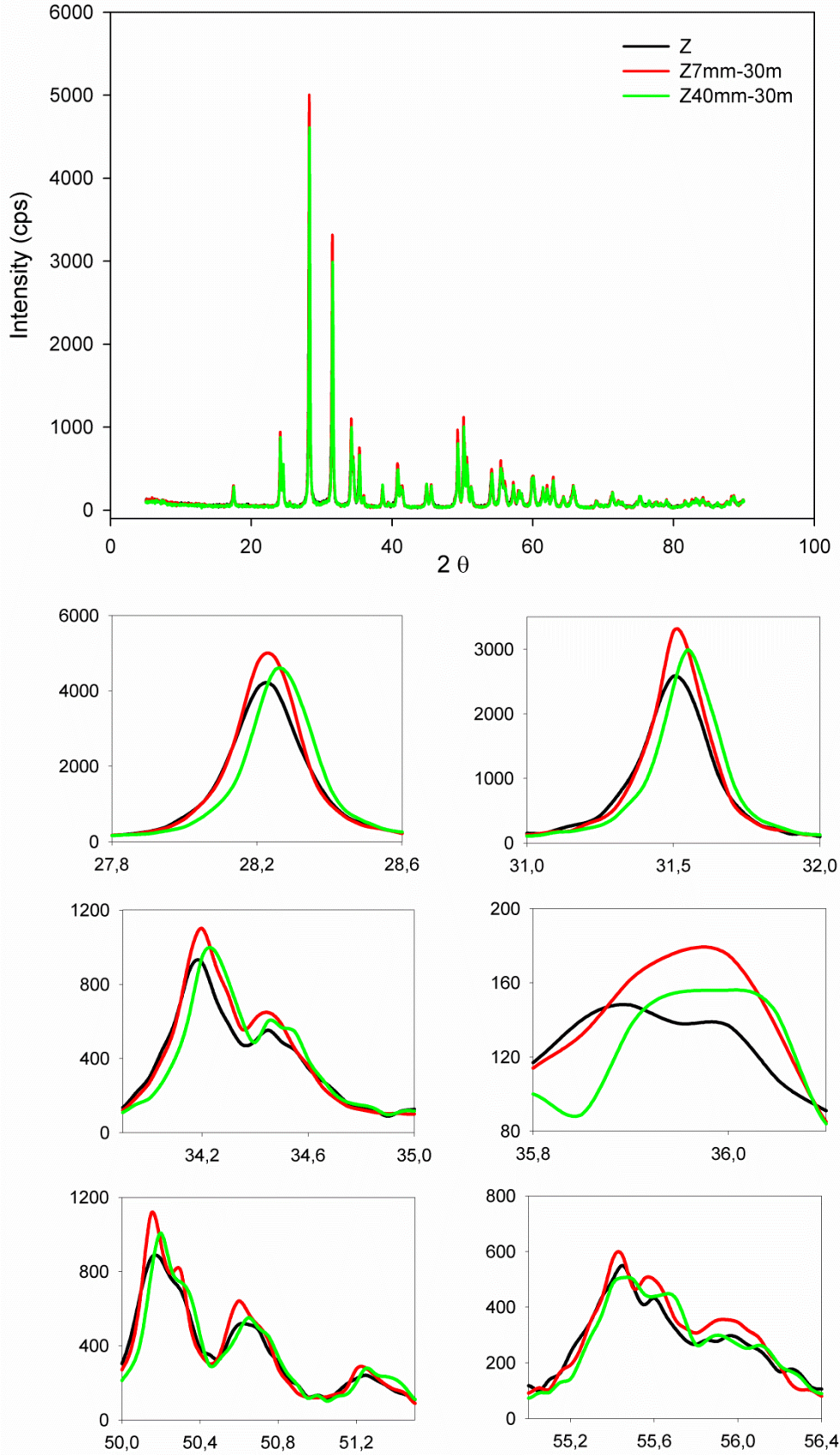
ZrO_2 tozunun XRD deseni incelemesi: $2\theta=28.2^\circ$, 31.5° ve 34.2° açılarında piklerin şekli aynı kalmakla birlikte pik şiddeti ultrasonikasyonla artmıştır. 40mm proba işlem yapılan numunenin XRD deseninde $2\theta=34.5^\circ$ ve 51.3° açılarında, 7mm proba işlem yapılan numunenin XRD deseninde ise $2\theta=50.2^\circ$ pikinin yanında ikincil bir pikin (yüzeyin) açığa çıkmaya başladığı gözlenmektedir. $2\theta=36^\circ$ de ultrasonikasyon işlemi yapılmayan numune için programla eşleştirme yapılamamıştır. Ultrasonikasyon sonrası ise her iki numune için $2\theta=36^\circ$ piki (1,0,-2) yüzeyi ile eşleştirilmiştir. Yani ultrasonikasyon, bu fazda pik veren yüzey sayısını artırarak gözlenebilecek seviyeye ulaştırmıştır. Çizelge 2 incelendiğinde benzer şekilde yeni piklerin özellikle $2\theta=75^\circ$ nin üzerindeki açılarda ortaya çıktığı açıkça görülecektir.

TiO_2 tozunun XRD deseni incelemesi: $2\theta=38.6^\circ$ açısındaki pik hariç tüm piklerin şekli aynı kalmakla birlikte ultrasonikasyonla pik şiddeti artmıştır. 7 mm proba işlem yapılan TiO_2 tozunun XRD deseninde $2\theta=38.6^\circ$ açısında ikincil bir pikin açığa çıkmaya başladığı gözlenmektedir. $2\theta=82.7^\circ$ ve 83.2° açılarında yeni yönelimlerin olduğu Çizelge 3’ten ve Şekil 2’den açıkça görülmektedir.

Şekil 1 ve 2 incelendiğinde; hem 7mm proba hem de 40mm proba ultrasonikasyon işlemi uygulanan tozların tüm piklerinin pik şiddetinin arttığı görülmektedir. En yüksek pik şiddeti 7mm proba ultrasonikasyon işlemi uygulanan tozlarda gözlenmiştir. Pik şiddetindeki artma ilgili piki veren yüzeyin arttığını yani ultrasonikasyon işleminin tanecikleri parçalayarak aynı piki veren yüzeyi artırdığını göstermektedir.

Ultrasonikasyon işleminde yüksek yoğunluklu mikro boyutta hidrolik şoklar oluşmakta ve büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır (yaklaşık 5000K sıcaklık ve yaklaşık 1000 atm basınç) [25–27]. Bu enerji tozlara aktarıldığında tozların yeniden yönelimini sağlayabilmektedir. XRD pikleri incelendiğinde ultrasonikasyonun bazı yönelimleri ortaya çıkardığı ya da yeniden yönelim oluşturduğu açıkça görülecektir. Ses enerjisini daha iyi

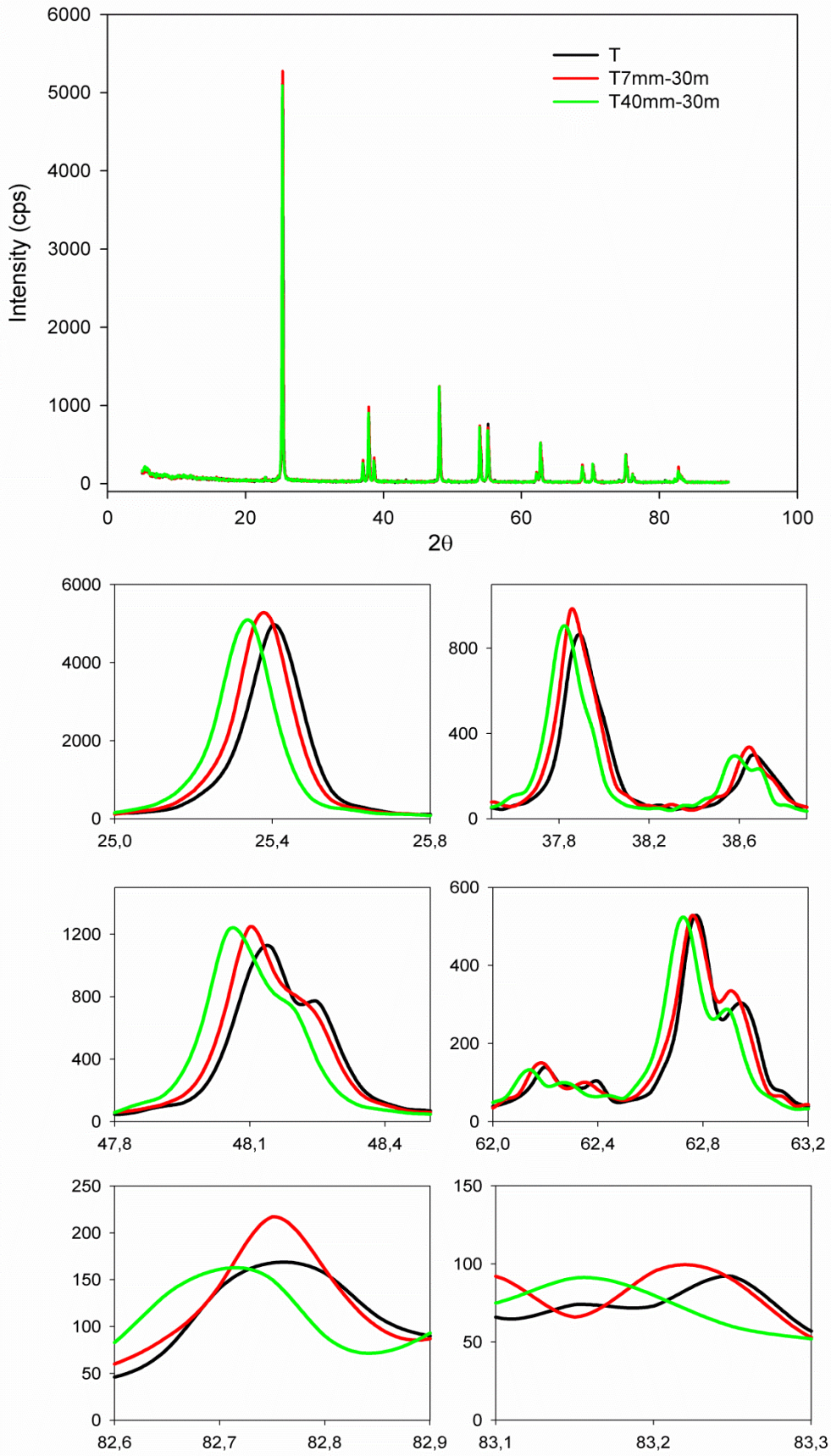
odaklayan 7mm prob kullanılan tozların pik değerlerinin daha küçük genlikli bir ses grubu oluşturan 40 mm çaplı prob kullanıldandan daha yüksek olması beklenen bir sonuçtur.



Şekil.1:ZrO₂ tozunun X ışını kırınım (XRD) deseni

Çizelge. 2: ZrO₂ X ışını kırınım (XRD) faz analizi

No.	2θ (derece)			Faz İsmi	Kimyasal Formülü
	Z	Z7mm-30m	Z40mm-30m		
1	17.46(3)	17.458(18)	17.501(11)	Baddeleyite, syn(1,0,0)	Zr O2
2	24.087(13)	24.114(7)	24.094(10)	Baddeleyite, syn(0,1,1)	Zr O2
3	24.486(17)	24.504(9)	24.501(18)	Baddeleyite, syn(1,1,0)	Zr O2
4	28.217(6)	28.229(5)	28.263(8)	Baddeleyite, syn(1,1,-1)	Zr O2
5	31.494(9)	31.525(8)	31.562(4)	Baddeleyite, syn(1,1,1)	Zr O2
6	34.189(18)	34.212(3)	34.223(10)	Baddeleyite, syn(0,0,2)	Zr O2
7	34.45(5)	34.420(17)	34.455(16)	Baddeleyite, syn(0,2,0)	Zr O2
8	35.30(2)	35.334(11)	35.356(13)	Baddeleyite, syn(2,0,0)	Zr O2
9		35.968(15)	36.022(7)	Baddeleyite, syn(1,0,-2)	Zr O2
10	38.597(11)	38.59(4)	38.660(11)	Baddeleyite, syn(0,2,1)	Zr O2
11	40.78(2)	40.755(17)	40.81(2)	Baddeleyite, syn(2,1,-1)	Zr O2
12	41.434(16)	41.36(3)	41.38(4)	Baddeleyite, syn(1,0,2)	Zr O2
13	44.874(11)	44.875(12)	44.909(9)	Baddeleyite, syn(1,1,2)	Zr O2
14	45.558(14)	45.545(16)	45.571(14)	Baddeleyite, syn(2,1,1)	Zr O2
15	49.301(12)	49.316(11)	49.350(9)	Baddeleyite, syn(0,2,2)	Zr O2
16	50.136(13)	50.147(6)	50.183(6)	Baddeleyite, syn(2,2,0)	Zr O2
17	50.582(16)	50.587(8)	50.635(14)	Baddeleyite, syn(1,2,-2)	Zr O2
18	51.17(3)	51.230(11)	51.252(17)	Baddeleyite, syn(2,2,-1)	Zr O2
19	54.14(2)	54.163(19)	54.20(2)	Baddeleyite, syn(2,0,2)	Zr O2
20	55.43(2)	55.40(3)	55.422(10)	Baddeleyite, syn(2,2,1)	Zr O2
21		55.94(3)		Baddeleyite, syn(1,3,0)	Zr O2
22	57.15(5)	57.15(4)	57.250(12)	Baddeleyite, syn(3,1,0)	Zr O2
23	58.10(7)	57.90(6)	57.98(7)	Baddeleyite, syn(1,3,-1)	Zr O2
24	59.90(2)	59.95(4)	59.90(4)	Baddeleyite, syn(1,3,1)	Zr O2
25	61.41(5)	61.294(9)	61.46(3)	Baddeleyite, syn(1,1,3)	Zr O2
26	61.96(5)	62.023(19)	62.078(8)	Baddeleyite, syn(2,1,-3)	Zr O2
27	62.84(3)	62.87(3)	62.91(2)	Baddeleyite, syn(3,1,1)	Zr O2
28	64.30(5)	64.32(5)	64.34(6)	Baddeleyite, syn(0,2,3)	Zr O2
29	65.66(3)			Baddeleyite, syn(2,3,0)	Zr O2
30		65.76(4)	65.79(4)	Baddeleyite, syn(1,3,-2)	Zr O2
31	69.07(3)	68.95(4)	69.02(7)	Baddeleyite, syn(1,3,2)	Zr O2
32	71.09(2)	71.20(7)	71.26(6)	Baddeleyite, syn(3,2,1)	Zr O2
33	75.18(4)			Baddeleyite, syn(4,0,0)	Zr O2
34		72.04(4)	72.25(15)	Baddeleyite, syn(0,0,4)	Zr O2
35		74.70(15)		Baddeleyite, syn(4,0,0)	Zr O2
36		75.11(5)	75.15(2)	Baddeleyite, syn(0,4,1)	Zr O2
37			76.52(7)	Baddeleyite, syn(4,1,-1)	Zr O2
38			78.90(3)	Baddeleyite, syn(2,1,-4)	Zr O2
39		81.57(4)		Unknown	
40			82.67(9)	Baddeleyite, syn(0,2,4)	Zr O2
41	82.9(3)			Baddeleyite, syn(1,2,-4)	Zr O2
42			83.23(5)	Baddeleyite, syn(4,1,1)	Zr O2
43	84.1(4)			Baddeleyite, syn(1,4,-2)	Zr O2
44		84.13(5)		Baddeleyite, syn(2,4,0)	Zr O2
45			84.17(9)	Baddeleyite, syn(1,4,-2)	Zr O2
46		87.50(17)		Baddeleyite, syn(1,4,2)	Zr O2
47	88.42(5)	88.237(18)	88.57(4)	Baddeleyite, syn(1,2,4)	Zr O2



Şekil. 2: TiO₂ tozunun X ışını kırınım (XRD) deseni

Çizelge. 3: TiO₂ X ışını kırınım (XRD) faz analizi

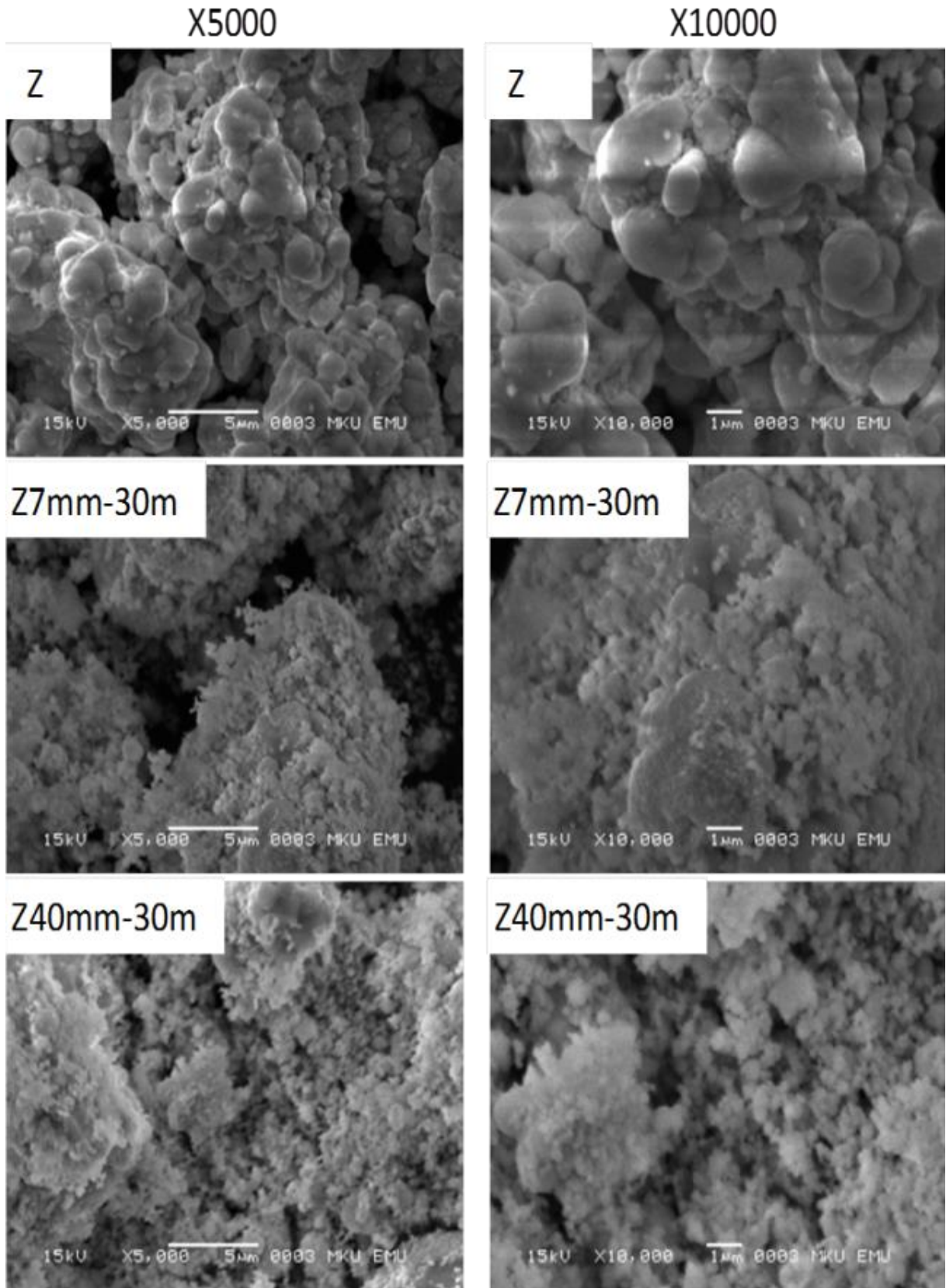
No.	2θ (derece)			Faz İsmi	Kimyasal Formülü
	T	T7mm-30m	T40mm-30m		
1	25.409(8)	25.341(3)	25.289(5)	Anatase, syn(1,0,1)	Ti O ₂
2	37.07(2)	37.030(7)	36.972(19)	Anatase, syn(1,0,3)	Ti O ₂
3	37.848(3)	37.872(7)	37.822(6)	Anatase, syn(0,0,4)	Ti O ₂
4	38.666(16)	38.646(14)	38.570(10)	Anatase, syn(1,1,2)	Ti O ₂
5	48.131(4)	48.102(4)	48.063(3)	Anatase, syn(2,0,0)	Ti O ₂
6	53.990(7)	53.960(10)	53.918(10)	Anatase, syn(1,0,5)	Ti O ₂
7	55.155(10)	55.121(5)	55.088(6)	Anatase, syn(2,1,1)	Ti O ₂
8	62.214(11)	62.169(13)	62.124(8)	Anatase, syn(2,1,3)	Ti O ₂
9	62.777(6)	62.736(5)	62.724(4)	Anatase, syn(2,0,4)	Ti O ₂
10	68.841(4)	68.832(10)	68.789(15)	Anatase, syn(1,1,6)	Ti O ₂
11	70.374(4)	70.354(12)	70.306(9)	Anatase, syn(2,2,0)	Ti O ₂
12	75.130(10)	75.111(7)	75.070(7)	Anatase, syn(2,1,5)	Ti O ₂
13	76.125(18)	76.106(14)	76.107(6)	Anatase, syn(3,0,1)	Ti O ₂
14	82.76(3)	82.760(12)	82.22(4)	Anatase, syn(3,0,3)	Ti O ₂
15			82.724(15)	Anatase, syn(2,2,4)	Ti O ₂
16		83.223(1)	83.17(3)	Anatase, syn(3,1,2)	Ti O ₂

3.2. Morfolojik Analiz

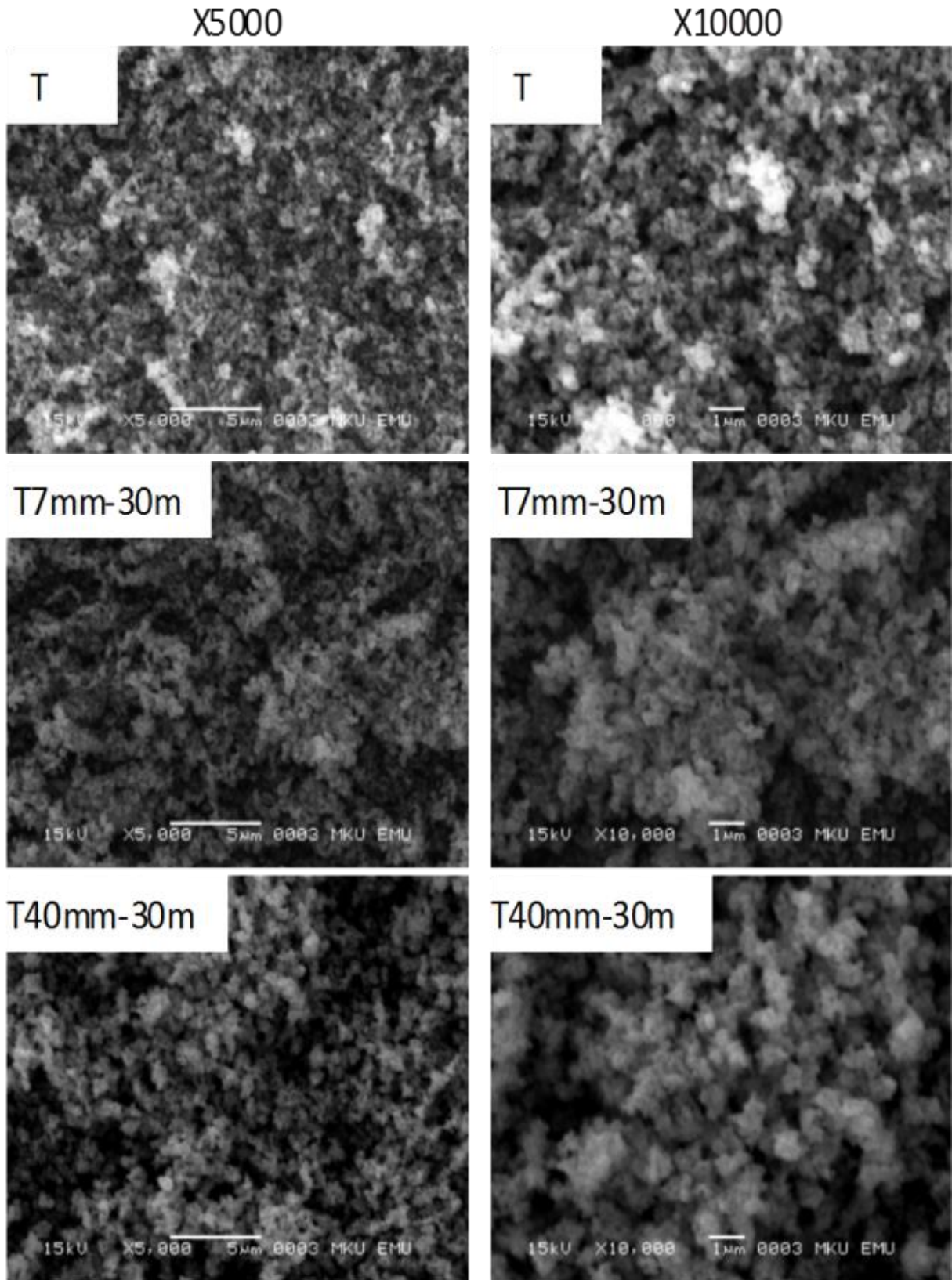
Hiçbir işlem görmemiş ve ultrasonikasyon işlemi uygulanan ZrO₂ ve TiO₂ tozlarının X5000 ve X10000 SEM görüntüleri Şekil.3 ve Şekil.4' te gösterilmiştir. İşlem görmemiş ZrO₂ tozları oldukça büyük tane boyutuna sahiptir. 7 mm prob ile ultrasonikasyon işlemi uygulanan ZrO₂ tozlarının SEM görüntülerinde yüzeyde mikron altı parçalanmaların başladığı açık şekilde gözlenmektedir. 40 mm prob kullanıldığında ise ZrO₂ tozları neredeyse tamamı mikron altı boyutta taneciklere dönüşmüştür.

SEM görüntülerinde işlem görmemiş TiO₂ tozlarının yapısı daha yoğun olarak görünürken; ultrasonikasyon işlemi uygulanan TiO₂ taneciklerinin arasındaki boşlukların prob çapıyla orantılı olarak arttığı görülmektedir. Yani TiO₂ tozları da daha fazla ufalanarak daha küçük partiküllere dönüşmüştür.

Tane boyutundaki değişme farklı faz geçişlerine neden olmaktadır[18]. Tozların SEM görüntülerinde ses dalgalarına maruz kalan tozların tane boyutlarının küçüldüğü açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar kırınım veren yüzey sayısındaki artışa dolayısı ile XRD pik şiddetlerindeki (boylarındaki) artışla da desteklenmektedir. Tane boyutundaki küçülmeye ve ultrasonikasyon esnasında tozlara aktarılan enerjiye bağlı olarak, tozların XRD piklerinde yani kırınım deseninde değişmeler gözlenmiştir. Bazı yüzeyler kaybolurken özellikle yüksek açı değerlerinde yeni yüzeyler ortaya çıkmıştır. Burada aynı faza ait yeni yüzeyler dedekte edilebilir duruma gelmiştir yani tane boyutunun küçülmesine bağlı olarak yüzey sayıları artmıştır. Bu da daha önce dedekte edilen yüzeylere ait pik şiddetlerinin artmasına ve daha önce dedekte edilemeyen bazı yüzeylerin dedekte edilebilir olmasını sağlamıştır.



Şekil. 3: ZrO₂ tozunun Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri



Şekil.4: TiO_2 tozunun Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri

4. TARTIŞMA

Özet olarak; ZrO₂ ve TiO₂ tozlarını ufalamak ve aktive etmek için ultrasonik parçalama yöntemi kullanılmıştır. [19, 23]. Ultrasonikasyon işleminde kullanılan prob çapının ZrO₂ ve TiO₂ tozlarının yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. 7 mm ve 40 mm çaplı problemler, tozların yapısı ve morfolojisi üzerinde farklı etkiler yapmıştır.

7 mm çaplı prob kullanıldığında, ses enerjisi daha iyi odaklanır ve daha büyük genlikli bir ses grubu oluşturur. 40 mm çaplı prob kullanıldığında enerji daha geniş bir alana yayılır fakat daha küçük genlikli bir ses grubu oluşturur [29].XRD sonuçlarına göre 7 mm çaplı prob numunelerin fazlarını 40 mm probdan daha fazla değiştirmiştir.SEM sonuçları 40 mm probun tozların tane boyutunu 7 mm probdan daha etkin şekilde küçülttüğünü göstermiştir. Çalışılan numune miktarı az olduğundan ultrasonikasyon işlemi için kullanılan hacim oldukça küçük tutulmuştur (100 ml beher).40 mm probkullanıldığında,prob hacim içerisinde tozların tamamına etki edebilmiş ve hemen hemen tüm hacimde ultrasonikasyon işlemi gerçekleşmiştir. Bu nedenle, numunelerin tanecik boyutunu daha fazla küçültmüştür. 7 mm çaplı probda ise tozların üzerinde odaklanmış daha yoğun bir ultrases dalgası gönderilmektedir. Probun çapı küçük olduğundan çok daha küçük bir alanda etkili olmasına rağmen çok yoğun ve odaklanmış olan ultrases dalgaları tozların fazları üzerinde 40 mm probdan daha etkili olmuştur.

Özet olarak;

- 1) Ultrasonikasyon işlemi numunelerin kristal yapılarında bir değişikliğe yol açmadan ufalayabilmekte ve aktive edebilmektedir.
- 2) Bu yöntem kullanılarak mikron altı tane boyutunda tozlar kolaylıkla elde edilebilmektedir.
- 3) Ultrasonikasyon işleminde kullanılan probun çapına bağlı olarak malzemeye aktarılan enerji kontrol edilebileceğinden numunelerin aktivasyon ve ufalama işlemi daha kontrollü bir şekilde yapılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 114F393 nolu proje ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu (TÜBİTAK) ve 13440 nolu proje ile Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (MKU-BAP) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Natarajan, C., Fukunaga, N. and Nogami, G. (1998) Titanium dioxide thin film deposited by spray pyrolysis of aqueous solution. *Thin Solid Films*, **322**, 6–8. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)01010-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(97)01010-9)
- [2] Koziej, D., Lauria, A. and Niederberger, M. (2014) 25th Anniversary article: Metal oxide particles in materials science: Addressing all length scales. *Advanced Materials*, **26**, 235–57. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201303161>
- [3] Nair, P.B., Justin Victor, V.B., Daniel, G.P., Joy, K. and Thomas, P. V. (2013) Influence of film thickness and annealing atmosphere on the structural, optical and luminescence properties of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **24**, 2453–60.

- <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-013-1117-2>
- [4] Koziej, D., Lauria, A. and Niederberger, M. (2014) 25th Anniversary Article: Metal Oxide Particles in Materials Science: Addressing All Length Scales. *Advanced Materials*, **26**, 235–57. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201303161>
- [5] GRANT, F.A. (1959) Properties of Rutile (Titanium Dioxide). *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, **31**, 646–74. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.31.646>
- [6] Banfield, J.F., Veblen, D.R. and Smith, D.J. (1991) The identification of naturally occurring TiO₂ (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement. *American Mineralogist*, Mineralogical Society of America, **76**, 343–53.
- [7] Nair, P.B., Justinictor, V.B., Daniel, G.P., Joy, K., Ramakrishnan, V. and Thomas, P.V. (2011) Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, **257**, 10869–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.125>
- [8] Süslü, A., Özdemir, M., Tekmen, Ç., Çelik, E. and Cöcen, Ü. (2009) Gümüş Katkılı TiO₂ Nanofiberlerin Elektro-Eğirme Yöntemi ile Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Anadolu Üniversitesi.
- [9] Tekeli, S. and Güral, A. (2007) Sintering, phase stability and room temperature mechanical properties of c-ZrO₂ ceramics with TiO₂ addition. *Materials & Design*, **28**, 1707–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.004>
- [10] Piconi, C. and Maccauro, G. (1999) Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, **20**, 1–25. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6)
- [11] Kelly, J.R. and Denry, I. (2008) Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dental Materials : Official Publication of the Academy of Dental Materials*, **24**, 289–98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>
- [12] Tsukuma, K., Kubota, Y. and Tsukidate, T. (1983) Thermal and mechanical properties of Y₂O₃-stabilized tetragonal zirconia polycrystals.
- [13] Nilüfer, İ., Gökçe, H., Çimenoglu, H. and Öveçoğlu, L. (2014) Investigation of the Effects of Ceria Addition on the Properties of Zirconia. *Mühendis ve Makina*, **55**, 31–3.
- [14] Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A. V. and Clarke, D.R. (2009) The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 1901–20. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
- [15] Manicone, P.F., Rossi Iommetti, P. and Raffaelli, L. (2007) An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry*, **35**, 819–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>
- [16] Bocanegra-Bernal, M.H. and Torre, S.D. de la. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. *Journal of Materials Science*, Kluwer Academic Publishers, **37**, 4947–71. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021099308957>
- [17] Lide, D. (2007) CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version, 2007. *Taylor and Francis, Boca Raton, FL (Www.hbcnetbase Com)*.
- [18] Tusseau-Nenez, S., Ganne, J.P., Maglione, M., Morell, a., Niepce, J.C. and Paté, M. (2004) BST ceramics: Effect of attrition milling on dielectric properties. *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 3003–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.019>
- [19] Liu, C. and Liu, P. (2014) Microstructure and dielectric properties of BST ceramics derived from high-energy ball-milling. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier

- B.V. **584**, 114–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.031>
- [20] Vijatović Petrović, M.M., Bobić, J.D., Uršič, H., Banys, J. and Stojanović, B.D. (2013) The electrical properties of chemically obtained barium titanate improved by attrition milling. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **67**, 267–72. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-013-3075-9>
- [21] Manzoor, U. and Kim, D.K. (2007) Synthesis of nano-sized barium titanate powder by solid-state reaction between barium carbonate and titania. *Journal of Materials Science & Technology*, **23**, 655–8.
- [22] Marković, S., Miljković, M., Jovalekić, Č., Mentus, S. and Uskoković, D. (2009) Densification, Microstructure, and Electrical Properties of BaTiO₃ (BT) Ceramics Prepared from Ultrasonically De-Agglomerated BT Powders. *Materials and Manufacturing Processes*, Taylor & Francis Group. **24**, 1114–23. <http://dx.doi.org/10.1080/10426910903031750>
- [23] Badr, M.H., El-Deen, L.M.S., Khafagy, A.H. and Nassar, D.U. (2011) Structural and mechanical properties characterization of barium strontium titanate (BST) ceramics. *Journal of Electroceramics*, **27**, 189–96. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-011-9664-5>
- [24] Marković, S., Mitrić, M., Starcević, G. and Uskoković, D. (2008) Ultrasonic de-agglomeration of barium titanate powder. *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 16–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.07.008>
- [25] Suslick, K.S., Didenko, Y., Fang, M.M., Hyeon, T., Kolbeck, K.J., McNamara III, W.B. et al. (1999) Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **357**, 335–53. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.1999.0330>
- [26] Ashokkumar, M., Lee, J., Kentish, S. and Grieser, F. (2007) Bubbles in an acoustic field: an overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, **14**, 470–5.
- [27] Ashokkumar, M. (2011) The characterization of acoustic cavitation bubbles—an overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**, 864–72.
- [28] Marković, S., Mitrić, M., Starcević, G. and Uskoković, D. (2008) Ultrasonic de-agglomeration of barium titanate powder. *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 16–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.07.008>
- [29] Hielscher. (2016) Ultrasonic Sonotrodes, Flow Cells & Accessories [Internet].