




# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## Mikrodalga Destekli Yakma Metoduyla Kalsiyum Aluminat (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinel Seramiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu

 İbrahim Hakkı KARAKAŞ<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bayburt Üniversitesi, 69100, Bayburt, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: ihkarakas@bayburt.edu.tr

DOI : 10.29130/dubited.551227

### ÖZET

Bu deneysel çalışmada, spinel seramiklerin önemli bir türü olan kalsiyum aluminat (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanopartiküllerin basit, hızlı ve etkili bir sentez tekniği olan mikrodalga destekli yakma metoduyla sentezlenebilirliği ve karakterizasyonu araştırılmıştır. Bu amaçla yakıt olarak üretilen CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküller mikrodalga destekli yakma metoduyla sentezlenmiştir. Elde edilen ürünler TGA, XRD, FT-IR, SEM ve TEM teknikleri ile kapsamlı bir şekilde analiz edilmiştir. Bu üründe yapılan XRD ve FT-IR analizleri uygulanan mikrodalga etkisinin ürünlerin tam dönüşümünde tek başına yeterli olmadığı belirlenmiştir. Buna göre, elde edilen nanopartiküllerin yapısal ve morfolojik özelliklerini iyileştirmek ve ürüne dönüşüm oranını arttırmak için 300°C ile 1000°C derece arasında değişen sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur. 800°C ve üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlem sonrasında elde edilen partiküllerin tamamen kalsiyum aluminat nanopartiküllere dönüştükleri belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kalsiyum aluminat, Mikrodalga destekli yakma metodu, Isıl işlem

## Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Spinel Ceramics with Microwave Assisted Combustion Method

### ABSTRACT

In this experimental study, the synthesis and characterization of calcium aluminate (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles which is an important type of spinel ceramics, with microwave assisted combustion method was investigated. This method is simple, rapid and effective synthesis technique. For this purpose, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were synthesized by microwave-assisted combustion method using urea as a fuel. The obtained products were analyzed comprehensively with TGA, XRD, FT-IR, SEM and TEM techniques. XRD and FT-IR analyzes performed on this product showed that the only microwave effect was not sufficient for the complete conversion of the products. Accordingly, the nanoparticles obtained were subjected to heat treatment at temperatures ranging from 300°C to 1000°C degrees to improve their structural and morphological properties and to increase the conversion rate. It was determined that the particles obtained after the heat treatment applied at temperatures of 800°C and above were completely turned into calcium aluminate nanoparticles.

**Keywords:** Calcium aluminate, Microwave-assisted combustion method, heat treatment

## I. GİRİŞ

**K**alsiyum aluminatlar ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ), sahip oldukları düşük yoğunluk, sertlik, yüksek mukavemet, yüksek tokluk ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi benzersiz özellikler ile çimento ve metalurji endüstrisinde yaygın olarak kullanılmakta olan önemli katkı maddeleridir. Son yıllarda, kalsiyum alüminat esaslı malzemeler, katalizör desteği, bağlayıcılar, optik seramikler ve ileri seramiklerin üretimi, alev dedektörleri, dental restorasyonların üretimi ve yapısal seramiklerin üretimi gibi çok çeşitli alanlarda kullanım alanı bulmaktadır [1-6].

Kalsiyum alüminat ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) malzemeler, mekanik, kimyasal ve termal kararlılık, biyoaktif ve biyouyumluluk gibi eşsiz fiziksel ve biyokimyasal özellikleri ile kemik aşısı gibi medikal uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadırlar. Ayrıca, kalsiyum alüminat esaslı camlar, birçok ileri teknoloji optik cihazın üretiminde teknik öneme sahiptir. Kalsiyum alüminat esaslı nano malzemeler sahip oldukları eşsiz özellikler ile her geçen gün yeni uygulama alanları bulmaktadır [1, 2].

Kalsiyum alüminat seramiklerin üretimi için birçok farklı sentez yöntemi geliştirilmiştir. Geleneksel yöntemlerle kalsiyum alüminat üretimi katı faz reaksiyonları ile gerçekleştirilmektedir. Kalsiyum alüminatları oluşturmak üzere, kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) veya kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) tozları uygun miktarlarda alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tozları ile genellikle  $1400^\circ\text{C}$ 'yi aşan sıcaklıklarda reaksiyona sokulmaktadır. Bu yöntemin en önemli dezavantajları, topaklanma, düzensiz boyut dağılımı, çok çeşitli morfoloji, zayıf sinterlenebilirlik, yüksek sıcaklık gereksinimi ve nihai üründe çoklu ve istenmeyen fazların bulunmasıdır [4]. Ayrıca, bu yöntemler ile tek fazlı kalsiyum alüminat üretebilmek için uzun işlem süreleri gerekmektedir. Geleneksel metotların sahip olduğu bu dezavantajlar, bu önemli sanayi malzemesinin üretimi için yeni ve verimli metotların geliştirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır.

Günümüzde, kalsiyum alüminat seramiklerin sentezi için geliştirilen, sol-jel [7], ters misel prosesi [8], yüksek sıcaklıkta yakma yöntemi [4, 9, 10], çöktürme metodu [2] ve yüksek enerjili mekanik öğütme [1] gibi birçok farklı fiziksel ve kimyasal sentez yöntemi bulunmaktadır. Bu üretim yöntemleri, geleneksel yöntemler ile karşılaştırıldığında, gereken ısı işlem sıcaklığının önemli oranda azaltılması, yüksek saflıkta ürünlerin üretimine imkân sağlamaları, nispeten daha homojen bir boyut ve şekil dağılımı sağlamaları gibi önemli üstünlüklere sahiptirler. Fakat aynı zamanda, yüksek işlem süreleri gerektirmeleri, düşük üretim miktarları, pahalı başlangıç kimyasallarına gereksinim duyulması gibi önemli dezavantajlara da sahiptirler [11]. Ayrıca uzun, zor ve karmaşık üretim süreçleri ve üretim için pahalı konstrüksiyonlara ihtiyaç duyuluyor olması da bu proseslerin birçoğu için önemli dezavantajlardır.

Bu yöntemler arasında, yakma metodu laboratuvar ölçeğinde ve hatta pilot ölçekte çeşitli metal oksit nanopartiküllerin sofistike ekipmanlara ihtiyaç duyulmadan hızlı ve güvenli bir şekilde üretilebilmesine imkan sağlayan önemli bir kimyasal sentez yöntemidir. Yakma yönteminde diğer metotlardan farklı olarak başlangıç reaktiflerinin yanında yakıt olarak kullanılan bir madde de reaktif olarak sisteme ilave edilmektedir. Glisin, üre, sitrik asit, alanin gibi organik bileşikler, yakma yönteminde, sentezin işleminin verimliliğini arttırmak için yaygın olarak kullanılmakta olan yakıt maddeleridir. Her birisi doğrudan metal tuzlarıyla karıştırılmaya uygun olan tüm bu organik bileşikler arasında, üre en yaygın kullanılan bileşiktir. Çünkü üre, düşük maliyetli, bol miktarda ve kolay

bulunabilir olması, güvenli olması ve toksik özellik göstermeme gibi önemli üstünlüklere sahiptir [12, 13].

Yakma metodu ile metal oksit nanopartiküllerin sentezinde, metal nitrat tuzları önceden belirlenmiş stokiometrik oranlarda yakıt madde ile karıştırılır ve daha sonra karışım metal nitratlar ve üre arasında ekzotermik reaksiyonları başlatmak için gerekli olan yaklaşık 400°C ısıtılmaktadır. Sıcaklığın etkisiyle başlayan reaksiyon, nanopartiküllerin oluşmasına neden olur [14, 15]. Bu aşamada, yüksek sıcaklığın etkisiyle oluşan nanopartiküllerin sinterleşerek topaklanmasını ve dolayısıyla ortalama partikül boyutunun büyümesini engelleyebilmek için ısı işlem esnasında sıcaklık dikkatle kontrol edilmeli ve işlem sonunda da oluşan ürünler derhal soğutulmalıdır [13, 16].

Son zamanlarda bir kimyasal reaksiyonu başlatmak için gereken ısıyı üretmek için mikrodalga teknolojisi de kullanılabilir. Mikrodalga enerjisi, hızlı reaksiyon kinetikleri, ekonomik ve ekolojik yönlerden sağladığı önemli avantajlardan dolayı kimyasal reaksiyonların başlatılması için gereken sıcaklık için ısı kaynağı olarak kullanımı her geçen gün artmaktadır [17]. Mikrodalga etkisi ile yapılan ısıtma işleminin temel mekanizması geleneksel ısıtma işlemlerinden oldukça farklıdır. Geleneksel ısıtma yöntemlerinin aksine, mikrodalga ısıtma esnasında elektromanyetik dalga, madde tarafından absorblanır ve eşzamanlı olarak dışarıya aktarılmak yerine tamamen malzemenin içinde istenilen sıcaklığa ulaşmak için gereken termal enerjiye dönüştürülür. Bu nedenle, malzemenin içinde hızlı, etkili ve verimli bir ısıtma işlemi gerçekleşir. Sonuç olarak reaksiyon sürelerinde ve tüketilen enerji miktarlarında önemli bir azalmaya neden olur [18, 19]. Dolayısıyla, proses ekonomisi üzerinde önemli bir pozitif etki yaratır.

Bu çalışmada, mikrodalga destekli yakma yöntemiyle  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  nanopartiküllerin sentezi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Ayrıca elde edilen örnekler ısı işleme tabi tutulmuş ve uygulanan ısı işlem sıcaklığının ürün nanopartiküllerin yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

## II. MATERYAL ve METOD

### *A. MALZEMELERİN TEMİNİ ve HAZIRLANMASI*

Bu deneysel çalışma kapsamında, termal ve kimyasal olarak kararlı bir yapıya sahip kalsiyum alüminat ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentez için mikrodalga destekli yakma yöntemi uygulanmıştır. Analitik saflıkta, Kalsiyum (II) nitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Alüminyum (III) nitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ve Üre ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) Sigma-Aldrich firmasından tedarik edildi. Bu maddeler herhangi bir ek saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

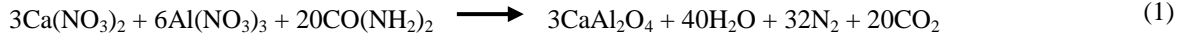
### *B. KARAKTERİZASYON*

Sentezlenen partiküllerin yapısal, morfolojik ve manyetik özelliklerinin belirlenebilmesi için sırasıyla X-ışını Difraksiyonu (XRD), FT-IR spektrometresi, Termogravimetrik analiz (TGA), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) analizleri yapılmıştır. X-ışını kırınımı analizleri için Bruker D8 Discover model (Germany) XRD sistem kullanıldı

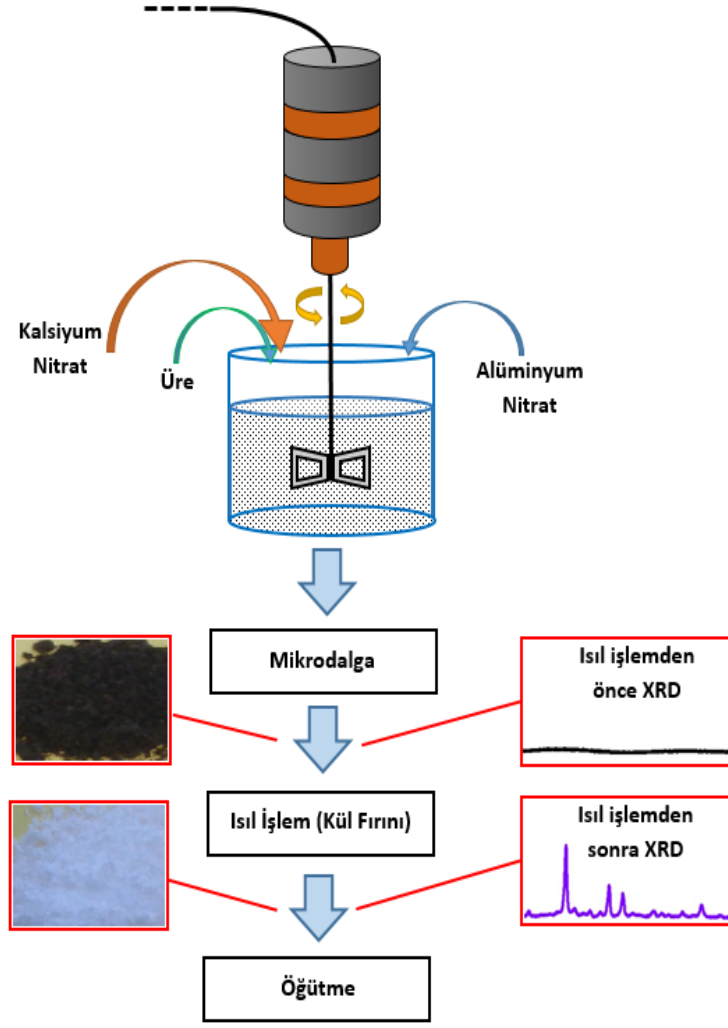
(CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FT-IR) ölçümleri için Perkin Elmer marka Spectrum Two model bir sistem kullanılırken Termogravimetrik analizler (TGA) için Perkin Elmer STA8000 model bir termal analiz sistemi kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin morfolojik özellikleri FEI Nano SEM 450 model Taramalı Elektron Mikroskobu ve FEI Talos F200S (200 kV) model Geçirimli Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir.

### C. SENTEZ METODU

Mikrodalga yakma yöntemiyle kalsiyum alüminat nanopartiküllerin sentezi için Kalsiyum nitrat (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), Alüminyum nitrat (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) ve yakıt maddeden oluşan bir reaksiyon karışımı hazırlanmıştır. Kullanılan yakıt türünün sentezlenen nanopartiküllerin çeşitli yapısal morfolojik ve manyetik özellikleri üzerinde önemli değişikliklerin oluşmasına sebep olduğu bilinmektedir. Mikrodalga destekli yakma yöntemi yanmayı sağlamak üzere yakıt olarak üre (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) kullanılmıştır. Tüm çözeltiler ağız açık ve geniş bir beher içerisinde, aşağıda verilen reaksiyonlara göre belirlenen stokiometrik oranlarda karıştırılmıştır. Bu karışım homojen bir karışım elde edilinceye kadar bir manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Elde edilen homojen karışım ev tipi bir mikrodalga fırında 800 watt güç uygulanarak 5 dakika boyunca mikrodalga etkisine tabi tutulmuştur. Bu işlem esnasında meydana geldiği düşünülen reaksiyonun aşağıda eşitlik 1 ile verilen reaksiyona göre gerçekleştiği tahmin edilmektedir [20].



Reaksiyon esnasında fırın içerisinde hızlı ve şiddetli bir yanma ve yoğun bir gaz çıkışı gözlemlenmiştir. Reaksiyon için gerekli sürenin tamamlanmasından sonra, oluşan katı ürün sistemden alınmıştır. Daha sonra ürünler kristal yapının iyileştirilmesi ve içerdiği organik madde kalıntılarının uzaklaştırılması gibi amaçlarla bir yüksek sıcaklık fırınında belirli bir süre boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen nihai ürünlerde karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi Şekil 1 de verilmiştir.

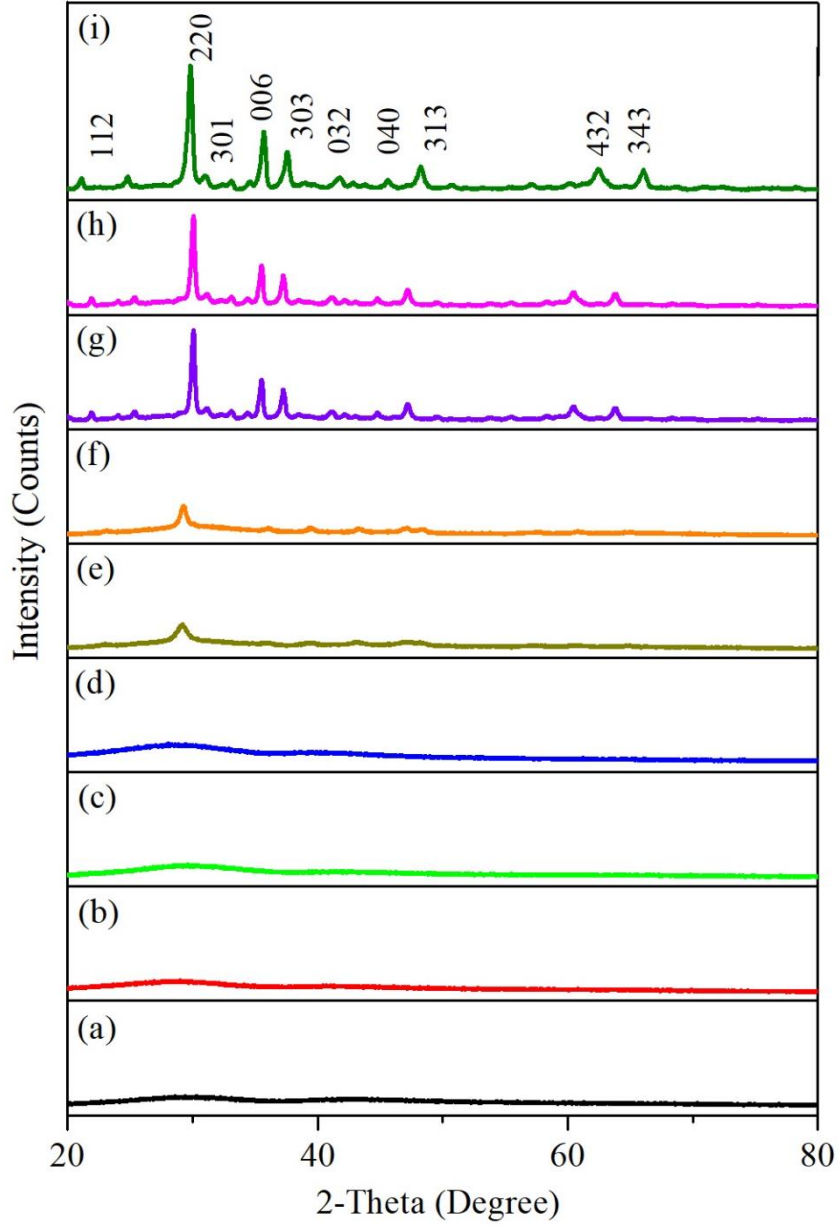


Şekil 1. Uygulanan deneysel prosedürün şematik gösterimi

### III. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu deneysel çalışmada, kalsiyum aluminat nanopartiküllerin mikrodalga destekli yakma metodu ile sentezlenebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, yakıt olarak üre kullanılarak kalsiyum aluminat nanopartiküller sentezlenmiş ve daha sonra bu partiküllerin çeşitli yapısal ve morfolojik manyetik özellikleri karakterize edilmiştir.

X-ışını difraksiyonu (XRD), malzemelerin kristalografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesi amacıyla yapılmakta olan bir analiz tekniğidir. Mikrodalga uygulanarak elde edilen kalsiyum aluminat nanopartiküllerin ısı işlem uygulanmadan önce ve sonra elde edilen X ışını difraktogramları Şekil 2' de verilmektedir.



**Şekil 2.** Mikrodalga uygulanarak elde edilen kalsiyum aluminat nanopartiküllerin ısı işlem uygulanmadan önce ve sonra elde edilen X ışını difraktogramları, (a) Isıl işlem öncesi, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C, (g) 800°C, (h) 900°C, (i) 1000°C

Şekil 2’de verilen X ışını kırınım desenleri incelendiğinde sadece mikrodalga uygulanarak hazırlanan örneğin X ışını difraktogramında (Şekil 2.(a)) herhangi bir pik oluşumu gözlemlenmemektedir. Bu durumun mikrodalga sisteminde ulaşılan en yüksek sıcaklığın dönüşümün tamamlanması için gereken seviyeye veya süreye ulaşmadığından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bu problemin çözümünde, partiküllere ek ısı işlem uygulamanın oldukça pozitif etkileri olduğu bilinmektedir. Benzer sonuçlar daha önce aynı metotla başka spinel seramiklerin sentezinde de gözlemlenmiştir [20]. Fakat uygulanan ısı işlemin sıcaklığı partiküllerin yapısal ve morfolojik özelliklerini doğrudan ve önemli derecede etkilemektedir. Dolayısıyla dikkatli kontrol edilmesi ve optimum ısı işlem sıcaklığının belirlenmesi, gerek ürün nano partiküllerin karakteristik özellikleri gerekse de proses ekonomisi açısından oldukça önemlidir.

Buna göre, optimum ısıl işlem sıcaklığını belirlemek üzere mikrodalga uygulandıktan sonra elde edilen ham örnek, bir kül fırınında sırasıyla 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda yaklaşık 4 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem uygulanan örnekler fırından alındıktan sonra bir desikatöre alınmış ve oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğumaları beklenmiştir. Mikrodalga uygulanan katı madde, siyah renkte iken uygulanan ısıl işlem sıcaklığının artışına paralel olarak rengi siyahtan beyaza doğru dönüşmeye başlamıştır. 800°C'den sonra malzemenin rengi tamamen beyaza dönüşmektedir. Mikrodalga uygulanarak elde edilen kalsiyum aluminat nano partiküllerde, ısıl işlem uygulanmadan önce ve sonra meydana gelen renk değişimlerini gösteren görüntüler Şekil 3'de verilmiştir.



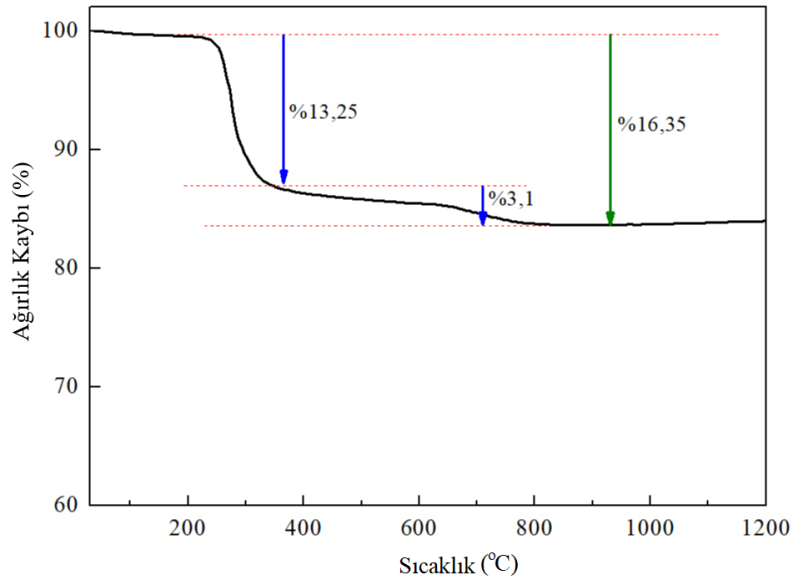
**Şekil 3.** Mikrodalga uygulanarak elde edilen kalsiyum aluminat nanopartiküllerde ısıl işlem uygulanmadan önce ve sonra gözlemlenen renk değişimleri, (a) Isıl işlem öncesi, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C, (g) 800°C, (h) 900°C, (i) 1000°C

Şekil 2'de verilen X ışını difraktogramları dikkatle incelendiğinde, uygulanan ısıl işlemin kristal yapı ve dönüşüm üzerindeki pozitif etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Buna göre, nispeten düşük sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlemin yapı ve dönüşüm üzerinde herhangi bir pozitif etkisi görülmezken,

800°C ve üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan ısı işlemin oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3’ de verilen fotoğraflar XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde uygulanan ısı işlemin kristal yapı ve dönüşüm üzerindeki etkileri açık ve net bir şekilde görülmektedir.

Şekil 2’de 800°C, 900°C ve 1000°C ‘de hazırlanan örnekler için verilen X ışını difraktogramlarının kalsiyum alüminat için verilen standart referans difraksiyon kartları (JCPDS# 53-0191) ile tam uyumlu olduğu ve tüm yansıma piklerinin elde edildiği görülmektedir. Ayrıca, başka herhangi bir faza ait piklerin olmaması ürün partiküllerin yalnızca kalsiyum alüminatlardan oluştuğunu göstermektedir.

Sentezlenen kalsiyum alüminat ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküllerin termal stabilitesini inceleyebilmek ve optimum ısı işlem sıcaklığını belirleyebilmek için, mikrodalga sisteminden alınan ham örnek 30-1200°C aralığında ve hava atmosferinde, sıcaklığa karşı kütle kaybı izlenerek analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4’de grafik halinde verilmiştir.



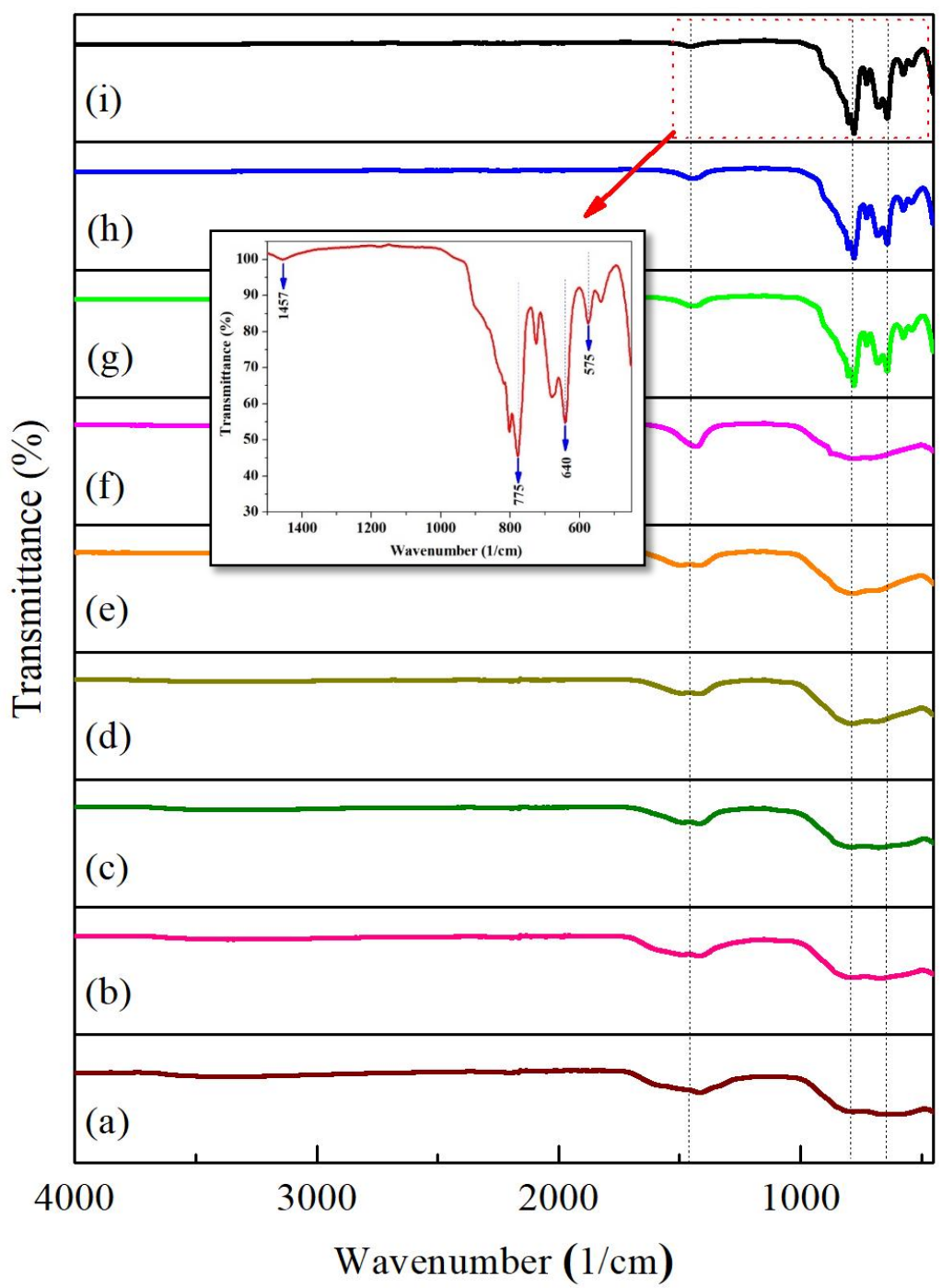
Şekil 4. Mikrodalga etkisi ile üretilen örneğin TGA eğrisi

Şekil 4’de verilen grafik incelendiğinde, malzemenin yapısında yaklaşık 250°C de başlayan kütle kaybının yaklaşık 800°C’ ye kadar devam ettiği görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında malzeme toplam kütlelerinin yaklaşık %16,35’ini kaybetmektedir. Bu kütle kaybının mikrodalga sisteminde gerçekleştirilen yanma işleminin tam verimli gerçekleşmemesinden dolayı yakıt olarak kullanılan organik madde kalıntılarının yanarak sistemden uzaklaşmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Yaklaşık 800°C’den sonra malzemenin termal stabiliteye ulaştığı görülmektedir. Buna göre, kimyasal ve termal olarak kararlı bir yapı elde edebilmek için uygulanması gereken minimum ısı işlem sıcaklığının yaklaşık 800°C olduğu görülmektedir.

FT-IR analizi veya FT-IR spektroskopisi olarak bilinen Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi tekniği, organik polimerik ve/veya bazı inorganik maddelerin kimyasal yapılarının aydınlatılması amacıyla yaygın olarak kullanılan bir analitik tekniktir. FT-IR spektroskopisi maddelerin kimyasal özelliklerini belirlemek için kızılötesi ışığı kullanır. Yakıt olarak kullanılan maddenin ürünlerin kimyasal yapıları üzerindeki etkilerini değerlendirebilmek için elde edilen örneklerde ısı işlem



uygulanmadan önce ve ısıtma işlemi uygulandıktan sonra FT-IR analizi yapılmıştır. Elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 5’te karşılaştırmalı bir şekilde sunulmuştur.



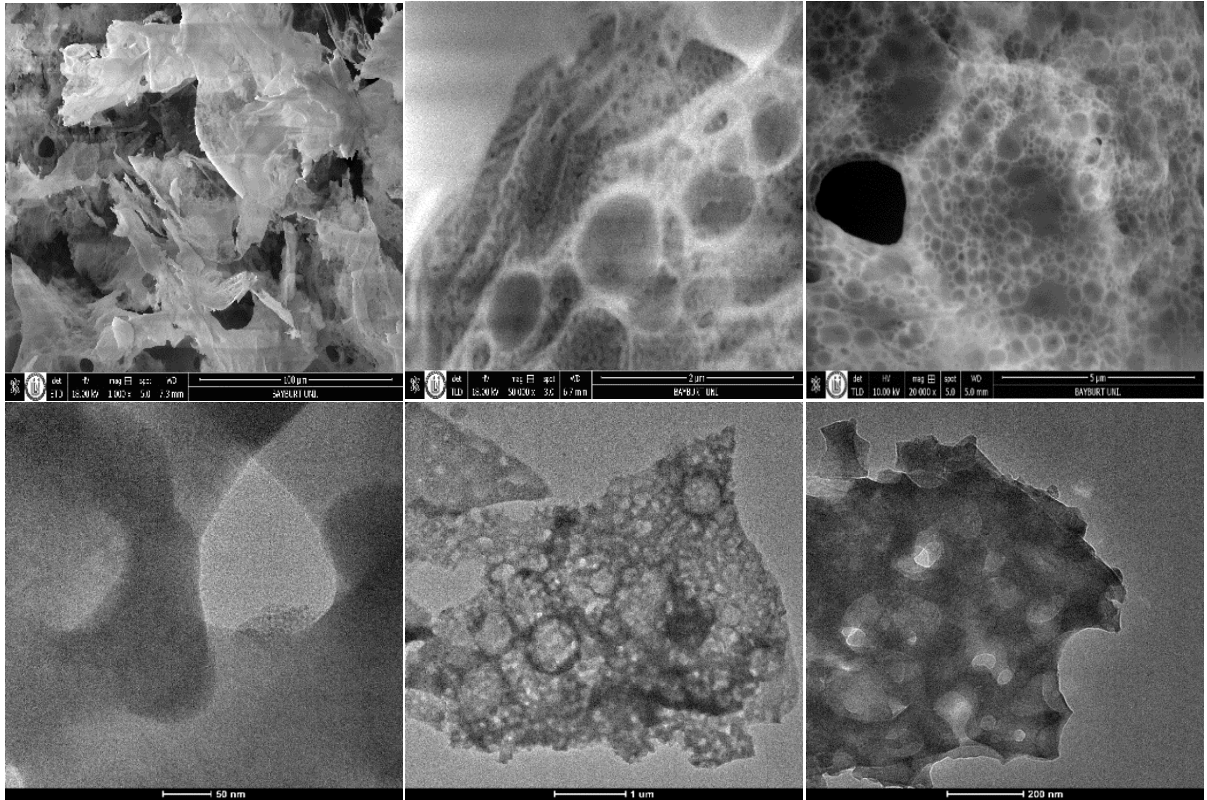
**Şekil 5.** Mikrodalga uygulanarak elde edilen kalsiyum alüminat nanopartiküllerin ısıtma işlemi uygulanmadan önce ve sonra ölçülen FT-IR spektrumları, (a) Başlangıç, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 700°C, (g) 800°C, (h) 900°C, (i) 1000°C

Şekil 5’te verilen FT-IR spektrumları, kristal yapılu kalsiyum alüminat nanopartiküllerin oluşumu sürecinde, başlangıç reaktifleri ile yakıt madde arasındaki etkileşimleri göstermesi açısından önemlidir. Isıtma işlemi uygulanmadan üretilen örneğe ait FT-IR spektrumunda (Şekil 5(a)) yaklaşık 575  $\text{cm}^{-1}$ , 640  $\text{cm}^{-1}$  ve 780  $\text{cm}^{-1}$ ’de güçlü absorpsiyon titreşimleri kaydedilmiştir. Katıların FT-IR

absorbsiyon titreşimleri genellikle kristallerin kafes yapısındaki iyonların titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $1460\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon titreşimleri başlangıç reaktiflerinin yapısında bulunan su ve nitratların bozunmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir ve artan ısı işlem sıcaklığı ile kaybolmaya başladığı görülmektedir.

Ayrıca,  $1400\text{ cm}^{-1}$  ve  $1600\text{ cm}^{-1}$  arasındaki absorpsiyon titreşimleri C-C ve CO etkileşimlerinden de kaynaklanabilmektedir. Buna göre, bu aralıkta gözlemlenen titreşimler yakıt madde olarak kullanılan ürenin yapısının bozunmasından da kaynaklanıyor olabilir.  $640\text{ cm}^{-1}$  ve yaklaşık  $780\text{ cm}^{-1}$ 'deki güçlü absorpsiyon bantları M-O etkileşimlerinden (M=Al, Ca) kaynaklanır ve tüm farklı ısı işlem sıcaklıklarında hazırlanan örneklerde bu pik gözlemlenmiştir. Bu titreşimler spinel metal alüminat seramiklerin tipik bir özelliği olarak değerlendirilmektedir. Buna göre,  $800^\circ\text{C}$  ve üzerindeki hazırlanan örneğin ısı işlemsiz hali hariç diğer tüm örneklerin saf spinel alüminat seramiklerden oluştuğunu göstermektedir [21, 22].

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), çok küçük örnekleri görüntülemek ve çeşitli özelliklerini incelemek için kullanılan bir tekniktir. Bu teknoloji, bir bilim insanına nano boyutlu malzemelerin kristal yapısı ve morfolojisi gibi özelliklerini gözlemleyebilme imkânı sağlar. Mikrodalga destekli yakma yöntemiyle kalsiyum alüminat nanopartiküllerin sentezlendiği bu çalışmada, mikrodalga uygulandıktan sonra elde edilen örnek  $1000^\circ\text{C}$ 'de ısı işleme tabi tutulmuştur ve daha sonra bu örnekte SEM ve TEM görüntülemesi yapılmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 6'da sunulmaktadır.



**Şekil 6.**  $1000^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süreyle ısı işleme tabi tutulan kalsiyum alüminat nanopartiküllerin SEM ve TEM görüntüleri

SEM görüntülerinden, sentezlenen partiküllerin homojen bir morfolojiye ya da boyut dağılımına sahip olmadıkları görülmektedir. Bu durum, mikrodalga destekli yakma yöntemiyle yapılan sentez çalışmalarının en önemli dezavantajıdır. Uygulanan ısı işlem sonucu partiküllerin sinterleşerek daha büyük aglomeratlar oluşturdukları ve dolayısıyla bu örneklerin ortalama partikül boyutlarının önemli oranda arttığı belirlenmiştir. Bu yüksek sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulan metalik partiküller için beklenen bir durumdur. Şekil 6'da verilen TEM görüntüleri incelendiğinde, tüm partiküllerin nano boyutlu parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Ayrıca partiküllerin sinterleşerek nispeten daha büyük toprakları oluşturdukları da gözlemlenmiştir. Bu durumun yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen, ısı işleminden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

#### IV. SONUÇ

Mikrodalga destekli yakma metodu ile kalsiyum aluminat nanopartiküllerin sentezlenebilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada, önerilen metotla bu partiküller başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Fakat uygulanan mikrodalga işleminin reaktiflerin tamamen ürüne dönüşmesini sağlamak için yeterli olmadığı ve mutlaka ısı işlem ile desteklenmesi gerektiği belirlenmiştir. Termal ve kimyasal olarak karalı bir yapı elde edebilmek için uygulanması gereken ısı işlem sıcaklığının minimum 800°C olması gerektiği sonucuna varılmıştır. İşlem sonucunda elde edilen ürünlerin gerek boyut dağılımı gerekse de morfoloji açısından homojen bir dağılıma sahip olmadıkları belirlenmiştir. Bu durum bu metotla yapılan sentez çalışmalarının en önemli dezavantajıdır. İşlem sonunda katı ya da sıvı atıkların oluşmaması ve oluşan gaz atıkların ise doğrudan zararlı yada korozif özellikte olmamasından dolayı önerilen proses çevre dostu bir proses olarak değerlendirilmiştir.

Mikrodalga destekli yakma yöntemi, metalik nanopartiküllerin hızlı ve bol miktarda üretilmesine imkân veren basit ve etkili bir yöntemdir. Bu metot, kalsiyum aluminat nano boyutlu spinel seramiklerin laboratuvar ölçeğinde ve hatta pilot ölçekte üretilmesi için iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Önerilen yöntem, kalsiyum aluminat nanopartiküllerin hızlı, basit, düşük maliyetli, çevre dostu bir şekilde ve bol miktarlarda üretilmesine imkân sağlamaktadır.

#### V. KAYNAKLAR

- [1] S. Shiri, M.H. Abbasi, A. Monshi, F. Karimzadeh, Synthesis of the CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoceramic compound using high-energy ball milling with subsequent annealing, *Advanced Powder Technology*, vol. 25, pp. 338-341, 2014.
- [2] A. Ranjbar, M. Rezaei, Low temperature synthesis of nanocrystalline calcium aluminate compounds with surfactant-assisted precipitation method, *Advanced Powder Technology*, vol. 25, pp. 467-471, 2014.
- [3] A. Ranjbar, M. Rezaei, Dry reforming reaction over nickel catalysts supported on nanocrystalline calcium aluminates with different CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios, *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 21, pp. 178-183, 2012.

- [4] M.A. Rodríguez, C.L. Aguilar, M.A. Aghayan, Solution combustion synthesis and sintering behavior of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , *Ceramics International*, vol. 38, pp. 395-399, 2012.
- [5] M.F. Zawrah, N.M. Khalil, Synthesis and characterization of calcium aluminate nanoceramics for new applications, *Ceramics International*, vol. 33, pp. 1419-1425, 2007.
- [6] M.F. Zawrah, A.B. Shehata, E.A. Kishar, R.N. Yamani, Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 14, pp. 611-618, 2011.
- [7] K. Vishista, F.D. Gnanam, H. Awaji, Sol–Gel Synthesis and Characterization of Alumina–Calcium Hexaaluminate Composites, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.88, pp. 1175-1179, 2005.
- [8] J. Chandradass, D.S. Bae, K.H. Kim, Synthesis of calcium hexaaluminate ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) via reverse micelle process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 2429-2432, 2009.
- [9] H.C. Yi, J.Y. Guigné, J.J. Moore, F.D. Schowengerdt, L.A. Robinson, A.R. Manerbino, Preparation of calcium aluminate matrix composites by combustion synthesis, *Journal of Materials Science*, vol. 37, pp. 4537-4543, 2002.
- [10] D.E. Burkes\*, J.J. Moore, Auto-Ignition Combustion Synthesis of Calcium Aluminate Ceramic Powders, *Combustion Science and Technology*, vol. 180, pp. 143-155, 2007.
- [11] J.M. Rivas Mercury, A.H. De Aza, P. Pena, Synthesis of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  from powders: Particle size effect, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 3269-3279, 2005.
- [12] T. Mimani, K.C. Patil, Solution Combustion Synthesis Of Nanoscale Oxides And Their Composites, *Mater. Physics Mech.*, vol. 4, pp. 134-137, 2001.
- [13] B.M. Abu-Zied, Preparation of cadmium chromite spinel: a combustion approach, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 211, pp. 27-42, 2002.
- [14] S.M. Zanetti, E.I. Santiago, L.O.S. Bulhões, J.A. Varela, E.R. Leite, E. Longo, Preparation and characterization of nanosized  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  powder by the combustion synthesis, *Materials Letters*, vol. 57, pp. 2812-2816, 2003.
- [15] X. Yu, C. Zhou, X. He, Z. Peng, S.-P. Yang, The influence of some processing conditions on luminescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  nanoparticles produced by combustion method, *Materials Letters*, vol. 58, pp. 1087-1091, 2004.
- [16] N. Kasapoglu, B. Birsöz, A. Baykal, Y. Köseoglu, M.S. Toprak, Synthesis and magnetic properties of octahedral ferrite  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocrystals, *Central European Journal of Chemistry*, vol. 5, pp. 570-580, 2007.

- [17] A.C.F.M. Costa, D.A. Vieira, V.J. Silva, V.C.S. Diniz, R.H.G.A. Kiminami, L. Gama, Synthesis of the Ni–Zn–Sm ferrites using microwaves energy, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 483, pp. 37-39, 2009.
- [18] C.-C. Hwang, T.-Y. Wu, J. Wan, J.-S. Tsai, Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 111, pp. 49-56, 2004.
- [19] Y. Ma, E. Vileno, S.L. Suib, P.K. Dutta, Synthesis of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> by Microwave Heating and Conventional Heating, *Chem. Mater.*, vol. 9, pp. 3023-3031, 1997.
- [20] Z. Karcioğlu Karakaş, R. Boncukcuoğlu, İ.H. Karakaş, M. Ertuğrul, The effects of heat treatment on the synthesis of nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using the microwave assisted combustion method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 374, pp. 298-306, 2015.
- [21] M. Goodarz Naseri, E.B. Saion, H. Abbastabar Ahangar, A.H. Shaari, M. Hashim, Simple Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Thermal Treatment Method, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2010, pp. 1-8, 2010.
- [22] J.B. Silva, W.d. Brito, N.D.S. Mohallem, Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 112, pp. 182-187, 2004.