

TRANSPARAN ZIRH VE KIZILÖTESİ KUBBE

UYGULAMALARI İÇİN

MgAl₂O₄ SPİNEL TOZLARININ SENTEZİ

Yüksek Lisans Tezi

Levent KARACASULU

Eskişehir 2018

**TRANSPARAN ZIRH VE KIZILÖTESİ KUBBE UYGULAMALARI İÇİN
MgAl₂O₄ SPİNEL TOZLARININ SENTEZİ**

Levent KARACASULU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ağustos 2018

Bu tez çalışması, 315M528 no.lu TÜBİTAK ve BAP komisyonunca kabul edilen 1705F123 no.lu projeler kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Levent KARACASULU'nun "Transparan Zırh ve Kızıl Ötesi Kubbe Uygulamaları için $MgAl_2O_4$ Spinel Tozlarının Sentezi" başlıklı tezi 03/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN	
Üye	: Doç. Dr. Erhan AYAS	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KALEMTAŞ	

Prof. Dr. Ersin YÜCEL

Enstitü Müdürü

ÖZET

TRANSPARAN ZIRH VE KIZILÖTESİ KUBBE UYGULAMALARI İÇİN

MgAl₂O₄ SPİNEL TOZLARININ SENTEZİ

LEVENT KARACASULU

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos 2018

Danışman: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

Bu tez çalışmasında, çok kristalli transparan MgAl₂O₄ seramiklerin mikroyapı kontrolüne önemli katkı sağlayacak, sinterleme aktivitesi yüksek partiküllerin alev sprej pirolizi yöntemi ile sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, partiküllerin üretimi için bir alev sprej pirolizi reaktörü tasarlanmıştır. Daha sonra başlangıç kimyasalı olarak seçilen alümatran, etanol gibi bir organik çözücü ile seyreltilerek tasarlanan reaktör içine gönderilerek MgAl₂O₄ seramik tozları üretilmiştir. Süreç değişkeni olarak, reaktöre verilen dağıtıcı gazın ve başlangıç kimyasalının debilerinin, kullanılan başlangıç kimyasalının derişimi ve farklı çözücü yakıtların partikül boyutuna etkileri gözlemlenmiştir. Elde edilen X-ışını kırınımı verilerinden Scherrer eşitliği kullanılarak partikül boyut ölçümü yapılmıştır. Sonuçlar literatürden derlenen bilgiler ile karşılaştırılmıştır. Üretilen tozlar, homojen dağılıma sahip olup, nano ölçekli olarak küresel morfolojide sentezlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Transparan seramikler, Spinel, Toz sentezi, Alev sprej pirolizi,

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MgAl_2O_4 SPINEL POWDERS FOR TRANSPARENT ARMOR AND INFRARED DOME APPLICATIONS

LEVENT KARACASULU

Department of Materials Science and Engineering

Anadolu University, Graduate School of Science, August 2018

Supervisor: Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN

In this thesis, synthesis of high-sintering activity particles by flame spray pyrolysis method, which will contribute to microstructure control of polycrystalline transparent MgAl_2O_4 ceramics, has been realized. Firstly, a flame spray pyrolysis reactor was designed for the production of particles. Alumatrane was chosen as precursor was then introduced into the designed reactor by diluting with an organic solvent such as ethanol to produce MgAl_2O_4 ceramic powders. As a process variable, the effects of the reactant-fed dispersing gas and the precursor, the concentration of the precursor used, and the different solvent fuels to the particle size were observed. Particle size measurements were done using Scherrer equation from the X-ray diffraction data obtained. The results were compared with the information gathered from the literature. The powders produced have homogeneous distribution and are synthesized in nanoscale spherical morphology.

Keywords: Transparent ceramics, Spinel, Powder synthesis, Flame spray pyrolysis

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı tamamlanmasını sağlayan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Gürsoy ARSLAN, tasarım konusunda yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Kadri Can Atlı, zorluklarla kendi kendime başa çıkمامı öğreten Dr. Öğr. Üyesi İsmail Özgür ÖZER'e,

Çalışmalarımda kullandığım ekipmanların kullanımı ve temini için Deniz ŞANOĞLU, Mert GÜL, Özge KURT, Seyfi YAMAK, Ahmet Hamdi YAMAK, ve Anadolu Üniversitesi Metal Atölyesi Çalışanlarına,

Çalışmam sırasında manevi destekleriyle yanımda olan sevgili arkadaşlarım Merve KUMAN, Berkay YAZIRLI, Çetin Meriç GÜVENÇ, Merve TANER, ve Mutlu KARAŞOĞLU'na

Eskişehir'de yaşadığım süre boyunca bana desteklerini sunan teyzem Gökhan TİMURALP, eniştem Bilgin TİMURALP, kuzenim Sezai TİMURALP ve Hayatımın her anında benim yanımda olan, beni destekleyen aileme,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Levent KARACASULU

Ağustos, 2018

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

(İmza)

Levent KARACASULU

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
GÖRSELLER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TRANSPARAN ZIRH MALZEMELERİ.....	2
2.1 Geleneksel Transparan Zırhlar	2
2.2 Transparan Seramikler	3
2.2.1 Tarihçesi.....	3
2.2.2 Transparan seramiklerin ışık geçirgenliği mekanizmaları	5
2.2.3 Transparan seramik zırh sistemleri	10
2.2.4 Kızılötesi (IR) kubbe uygulamaları	12
2.2.5 Transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için kullanılan seramik malzemeler	13
2.2.6 Transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için mikroyapı kontrolünün önemi.....	16
3. TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	19
3.1 Katı Hal Sentezi.....	19
3.2 Sıvı Hal Sentezi.....	19
3.2.1 Çöktürme	20
3.2.2 Sol-gel sentezi.....	20
3.2.3 Hidrotermal sentezi	22

3.3 Gaz Hal Sentezi	23
3.3.1 Alev sprej pirolizi yöntemi.....	24
4. ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ.....	26
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
5.1 Alev Sprej Pirolizi Reaktörü	30
5.1.1 Reaktör tasarımı.....	30
5.1.2 Cihaz kurulumu.....	34
5.2 Başlangıç Kimyasal Seçimi.....	37
5.3 Alumatran Sentezi.....	39
5.4 $MgAl_2O_4$ Spinel Tozlarının Sentezi	40
6. BULGULAR.....	41
6.1 Alumatran sisteminin karakterizasyonu	41
6.1.1 TGA sonuçları.....	41
6.1.2 FTIR sonuçları.....	42
6.1.3 Fırın pirolizi sonuçları	42
6.2 Alev Pirolizi ile üretilen tozların karakterizasyonu.....	43
6.2.1 Dağıtıcı gazın partikül boyutuna etkisi	44
6.2.2 Başlangıç kimyasal debisinin partikül boyutuna etkisi.....	49
6.2.3 Derişimin partikül boyutuna etkisi.....	52
6.2.3 Yakıtın partikül boyutuna etkisi.....	55
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59
KAYNAKÇA.....	62
ÖZGEÇMİŞ	

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1. Ticari spinel tozların ana özellikleri	27
Tablo 4.2. Farklı toz yöntemlerinin karşılaştırılması	27
Tablo 5.1. Alev pirolizi sistemlerin kullanılan Mg ve Al metal katyonları	37
Tablo 5.2. Çalışmalarda kullanılan deney tasarımı	40
Tablo 6.1. Kalsinasyon denemelerine göre kalsinasyonun yüzde sonuçları	43
Tablo 6.2. Derişim-Partikül boyutu tablosu	53
Tablo 6.3. Kullanılan yakıtların yanma entalpileri	55
Tablo 6.4. Yakıtlara göre partikül boyutu ilişkisi	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Farklı geleneksel transparan zırh sistemi tasarımları [4].....	3
Şekil 2.2. İlk transparan seramik numunesi.....	4
Şekil 2.3. Önemli ışık saçılım mekanizmalarının gösterimleri	7
Şekil 2.4. Alümina malzemesi için gözenek boyutu-ışık geçirimi ilişkisi.	8
Şekil 2.5. Spinel malzemesi için gözenek boyutu-ışık geçirimi ilişkisi.	9
Şekil 2.6. Alümina için tane boyutuna bağlı gerçek doğrusal geçirgenlik.	10
Şekil 2.7. Transparan zırh sistemi [3].....	11
Şekil 2.8. Hesaplanmış dalga boyu – geçirim eğrileri [1].	13
Şekil 2.9. Spinelin kristal yapısı [2]	15
Şekil 2.10. Spinelin faz diyagramı [2].....	15
Şekil 2.11. Şematize edilmiş mikroyapılar a)İdeal durum b)Ulaşılabilir durum c)Uygun olmayan durum [18].....	17
Şekil 2.12. Üç farklı ticari tozdan elde edilmiş ham bünyelerin gözenek-boyut dağılımı	18
Şekil 2.13. Sinterlenmiş spinellerin tane boyut dağılımı mikroyapıları a)SN2 b)SN1 c)SN3	18
Şekil 3.1. Alev pirolizi prosesi şeması [34].....	25
Şekil 5.1. Schlick- Düsen, Gustav Schlick GmbH + Co, 970/4	31
Şekil 5.2. Nozul teknik resmi [49].....	32
Şekil 5.3. Kafa plakasının 3 boyutlu teknik resmi.....	35
Şekil 5.4. Kafa plakasının parçalarına ayrılmış 3 boyutlu teknik resmi.....	35
Şekil 5.5. Mg-spinel başlangıç kimyasalı (Alumatran) yapısı.....	39
Şekil 6.1. Alumatran'ın TGA grafiği.....	41
Şekil 6.2. Alumatran'ın FT-IR grafiği.....	42
Şekil 6.3. Fırın pirolizi XRD grafiği.....	43
Şekil 6.4. Dağıtıcı gazına göre damlacık çapı grafiği.....	45
Şekil 6.5. Dağıtıcı gaz-partikül boyutu ilişki grafiği	46
Şekil 6.6. Farklı dağıtıcı debilerinde üretilen tozların XRD grafiği	46
Şekil 6.7. 6 L/dk'lık dağıtıcı gaz debisinde üretilen partiküller	47
Şekil 6.8. 9 L/dk'lık dağıtıcı gaz debisinde üretilen partiküller	48
Şekil 6.9. 12 L/dk'lık dağıtıcı gaz debisinde üretilen partiküller	48

Şekil 6.10. Başlangıç kimyasalı akış hızı- partikül boyutu ilişkisi grafiği	49
Şekil 6.11. Farklı başlangıç kimyasalı debilerinde üretilen tozların XRD grafiği	50
Şekil 6.12. 4 ml/dk'lık başlangıç kimyasalı debisinde üretilen partiküller	51
Şekil 6.13. 6 ml/dk'lık başlangıç kimyasalı debisinde üretilen partiküller	51
Şekil 6.14. 8 ml/dk'lık başlangıç kimyasalı debisinde üretilen partiküller	52
Şekil 6.15. Farklı derişimlerde üretilen tozların XRD grafiği	53
Şekil 6.16. 0,48 M derişimli başlangıç kimyasalından üretilen tozlar	54
Şekil 6.17. 1,44 M derişimli başlangıç kimyasalından üretilen tozlar	54
Şekil 6.18. Ksilen ve Tetrahidrofuran ilave edilmiş yakıtlardan elde edilen tozların XRD grafiği	57
Şekil 6.19. Etanol+THF yakıtla üretilen tozlar.....	57
Şekil 6.20. Etanol+Ksilen yakıtla üretilen tozlar.....	58

GÖRSELLER DİZİNİ

Görsel 2.1. Sodyum buhar lambası	5
Görsel 2.2. Cam-ALON karşılaştırması.....	12
Görsel 5.1. Alev pirolizi reaktörü	36
Görsel 5.2. Alev pirolizi reaktörünün kafa plakası	36

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Mg-Spinel	: Magnezyum Alüminat Spinel
UV	: Ultraviyole Işın
IR	: Kızılötesi Işın
HIP	: Hot isostatic pressing
HP	: Hot pressing
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Difraktometresi

1. GİRİŞ

Birçok savunma ve havacılık uygulamaları ultraviyole, görünür ve orta kızılötesi dalga boyu aralıkları boyunca transparan olan malzemeler gerektirmektedir. Yüksek transparanlık; düşük saçılım kayıpları, düşük yansıma ve düşük soğurma anlamına gelmektedir [1].

Araştırma ve teknolojik ilerlemelerle birlikte, her zamankinden daha fazla optik uygulamalara yönelik malzeme ihtiyacı, transparan seramikler üzerine yoğun bir ilgi uyandırmaktadır. Transparan seramikler, diğer malzemelerle elde edilmesi mümkün olmayan yüksek optik iletim ile beraber yüksek ısı ve mekanik özellikleri birlikte sunmaktadır. Tek kristallerden farklı olarak, transparan çok kristalli seramikler ticari olarak temin edilebilir tozlardan daha düşük maliyetle karmaşık şekiller halinde oluşturulabilmektedir.

Transparan çok kristalli magnezyum alüminat spinel (Mg-spinel) ise, umut verici ve hızla olgunlaşmakta olan bir teknolojidir. 50 yıldan fazla üzerinde çalışılmış olan, görünür ve IR spektrumunda yüksek optik iletim ile beraber yüksek mekanik özellikler sergileyen bu malzeme ekonomik olarak üretilebilmektedir. Mg-spineli, görünür bölgede transparanlık için gerekli göreceli yoğunluğa sinterlemek zordur. Sinterleme ve mikroyapı gelişimi mekanizmaları değişken stokiyometri ve değişken başlangıç tozuna karşı aşırı duyarlılığa sahip olmaları nedeniyle karmaşıktır. Bu zorlukların sentez-proses-yapı-özellik ilişkilerinin anlaşılabilmesi ile birleştiğinde gelişimini engellemiştir. Yakın geçmişteki üretim başarısının anahtarına, ham bünye oluşumu ve sinterleme sırasında ortaya çıkan, karmaşık, çok ölçekli, çok değişkenli etkileşimlerin fark edilmesi sonucuyla ulaşılmıştır. Nihai özellikler üzerinde kontrol sağlayan başarılı bir üretime, kompakt özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynayan, partikül boyutu ve partikül boyut dağılımının kontrolü ile ulaşılabilmektedir [2].

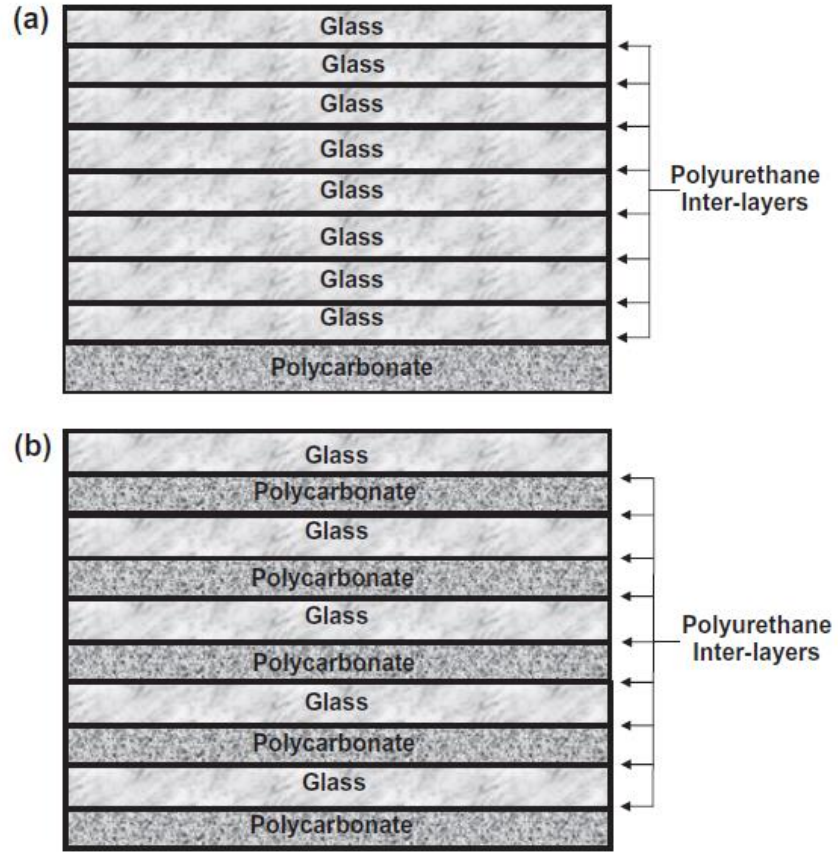
Bu tez çalışmasının temel amacı, transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için mikroyapı kontrolüne olanak sağlayan Mg-spinel tozlarının alev sprey pirolizi yöntemiyle seçilen başlangıç kimyasal model sistemiyle sentezlenmesidir.

2. TRANSPARAN ZIRH MALZEMELERİ

Transparan zırhlar, parçalanma veya balistik etkilerden koruyan optik olarak transparan olacak şekilde tasarlanmış malzeme veya malzeme sistemi olarak tanımlanabilmektedir. Bu malzeme sınıfı, isyan kontrolü veya patlayıcı tasfiye imhası eylemleri de dahil olmak üzere, muharebe dışı kullanım için koruyucu vizörler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, araçtaki yolcuları terörist eylemlerden veya diğer düşmanlık çatışmalarından korumak için de kullanılabilir. Bu sistemlerin her biri belirli tehditleri ortadan kaldırmak için tasarlanmıştır, ancak çoğu için genel gereksinimler bulunmaktadır. Transparan bir zırh sistemi için birincil gereklilik sadece belirlenen tehdidi bozmak değil, aynı zamanda çevreleyen alanların en aza indirgenmesiyle çoklu vuruş yeteneği sağlamaktır. Geleceğin kara ve hava platformları, ağırlık, alan verimliliği ve maliyete karşı performans gibi optimize edilmesi gereken çeşitli parametrelere sahiptir [3].

2.1 Geleneksel Transparan Zırhlar

Geleneksel transparan zırhlar, ince bir polimer bağlayıcı (çoğunlukla poliüretan veya polivinil bütiral) ile bir araya getirilmiş düz cam ve polikarbonattan oluşan tabakalı kompozit yapılarıdır [1]. Şekil 2.1’de daha iyi anlaşılabilmesi için, farklı geleneksel transparan zırh sistem tasarımlarına yer verilmiştir [4]. Sertlik, transparan zırh uygulamalarında için çok öneme sahiptir. Çünkü, transparan zırh malzemelerinin balistik etkinlikleri sertlik değerlerinin bir fonksiyonu olup sertlik arttıkça malzemenin balistik gücü de artmaktadır [5]. Bir transparan zırh sistemi, balistik tehditleri ortadan kaldırmalı ve optik olarak şeffaf olmalıdır. Geleneksel transparan zırhlar bu gereksinimleri karşılayabilir, ancak bazı dezavantajları vardır. Camlar ve polimerler genellikle zırh delici çekirdek malzemeleri için sertlikleri düşüktür. Tabakalı kompozit yapılar, penetrasyonu durdurmak için kalın bir şekilde üretilmektedir [1]. Bu yüzden, geleneksel transparan zırh malzemesinin balistik performansını arttırmak için potansiyel çözüm, kalınlığını arttırmaktır. Bununla birlikte, bu çözüm çoğu uygulamada pratik değildir, çünkü birçok araçta ağırlığı artıracak ve alan sınırlamaları getirecektir. Ayrıca, şeffaf zırhın kalın kısımları, daha ince bölümlere göre daha fazla optik bozulma yaşamaya meyillidir ve saydamlığı azaltmaktadır. Şaşırtıcı olmayan ise, daha hafif, daha ince ve daha iyi balistik performans sunan yeni malzemelerin hala aranıyor olmasıdır [3].

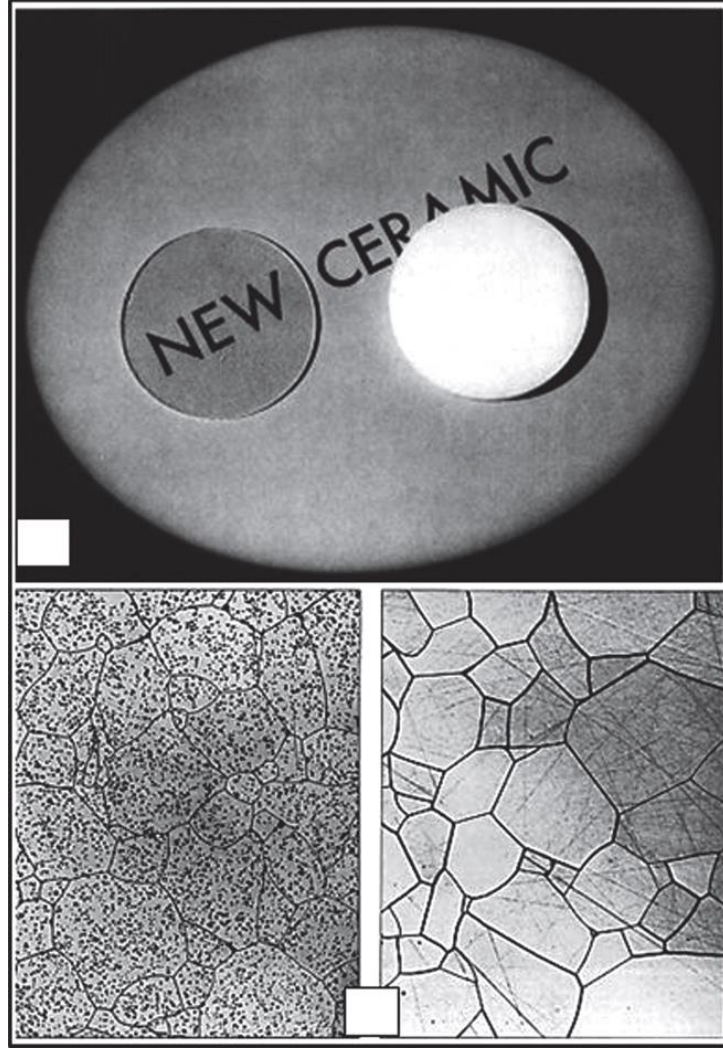


Şekil 2.1. Farklı geleneksel transparan zırh sistemi tasarımları [4].

2.2 Transparan Seramikler

2.2.1 Tarihçesi

İlk transparan seramiğe yönelik çalışmalar, GE'nin araştırma bölümünde, “Lucalox” (transLUCentALuminiumOXide) ticari ismiyle oluşturulan, tamamen yoğun, çok kristalli α -Al₂O₃ üretimiyle başlamıştır. Seramik biliminin katkısı ile ilgili olarak, Lucalox'un gelişimi, sinterleme sürecinin modern anlayışının ileriye doğru büyük bir sıçrama yaptığı bir dönemde meydana gelmiştir. Sinterleme teorisinin önde gelen kişileri, ilk ve en önemli kişi olan Coble, doğrudan Lucalox destanında yer almıştır. 1956'da başlayan çalışma, 1959'da, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi gözeneksiz, yüksek oranda transparan bir alüminanın başarısına yol açmıştır.



Şekil 2.2. İlk transparan seramik numunesi

Lucalox, mükemmel bir refrakterlik, termal şoka karşı makul bir direnç ile çok özel iletim özelliklerini birleştirmiştir. Böylelikle, 1200 °C'de yüksek basınçlı Na buharının kimyasal saldırısına karşı ergimiş silikadan daha iyi bir direnç gösteren malzemeyi üretmeyi başarmıştır. Lucalox, 100 lm/W'ye kadar olağanüstü parlaklık veren yüksek basınçlı Na buharının floresansına dayalı sokak lambalarının tasarımında büyük bir rol oynamıştır. Üretilen bu cihaz 1966 yılında piyasaya sunulup, büyük başarılar elde etmiştir (Görsel 2.1).



Görsel 2.1. Sodyum buhar lambası

Lucalox'un ortaya çıkışı ve ardından ticari başarısı transparan seramiklere karşı büyük ilgi uyandırmıştır. Yeni transparan seramiklerin geliştirilmesi için harcanan çabaların sonucu olarak, yeni malzemeler ve süreç yaklaşımları ile sonuçlanmıştır. Bu zamana kadar çok türde seramik tozundan transparan seramik üretilmiştir. Bu malzemelere örnek olarak; Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 (spinel), $\text{PbO} - \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ sisteminde (PLZTs) katı çözeltiler, Y_2O_3 (saf veya ThO_2 veya La_2O_3 ile stabilize edilmiş), azotla stabilize kübik Al_2O_3 (c-ALON), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Sc_2O_3 , Lu_2O_3 , $\text{PbTiO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{5/3})\text{O}_3$ katı çözeltiler, $\text{Ba}(\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{5/3})\text{O}_3$ türevleri (BZT), c- ZrO_2 , ZnAl_2O_4 , ZnS (Se), CaF_2 , MgF_2 , KBr , polikristalin elmas, apatitler, ve c-BN sayılabilmektedir. Her zaman yeni malzemeler geliştirilmeye devam edecektir [6].

2.2.2 Transparan seramiklerin ışık geçirgenliği mekanizmaları

Öncelikle, transparan zırh ve kızıl ötesi (IR) kubbe uygulamaları için kullanılacak malzemelerde ışık geçirgenliğinin nasıl olduğu bilinmesi gereklidir. Transparan seramiklerde ışık geçirgenliği; soğurma, yansıma ve saçılım olmak üzere 3 temel mekanizmaya bağlıdır.

2.2.2.1 Soğurma

Seramik malzemelerin elektron enerji bandı seviyeleri göz önüne alındığında görünür bölgedeki ışığa (400-700 nm) karşı transparan olmaları beklenebilir [7]. Transparanlık için malzeme seçiminde minimum ışık soğurmanın, elektromanyetik dalganın seramikle en az etkileşime girdiği anlamına gelir. Metallerde olduğu gibi serbest bir elektron bulutu açıkça böyle bir davranışa katkıda bulunmaz. Fakat bu tür seramiklerde bile farklı mekanizmalar emilime yol açabilir:

Kısa dalga boylarında ultraviyole (UV) radyasyonun yüksek enerjisi, valans elektronlarının, artan enerji ile orbitallere geçişini başlatır. Elektronların bu foto-uyarımı ve ilişkili soğurma, UV ışığı tanımlanmış bir enerji boşluğuna karşılık gelen bir dalga boyunda mevcut olduğunda ve kuantum mekaniği kurallarının izin verdiği ölçütte bünyedeki elektronik geçişi olduğunda başlar.

Spektrumun kızılötesi (IR) tarafında, radyasyon UV ile olduğu gibi elektronik geçişleri indüklemek için yeterli enerji sergilemez. Burada azalan iletim (artan soğurma) titreşimdeki moleküllerin durumları, amorf ağların veya kafeslerin içindeki küçük enerji farklılıkları ile ilişkilidir.

Kristal kafesin nokta kusurları (örneğin, safsızlıkların veya radyasyonun neden olduğu oksijen boşlukları veya düzensizliği) spektrumun farklı kısımlarında soğurulmaya yol açmaktadır. yakutun kırmızı rengi örnek olarak verilebilir. (Cr ile birlikte tek kristalli Al_2O_3 , gelen beyaz ışıktan yeşil ve viyoleti ortaya çıkarır.) Başka bir örnek ise, atmosferlerin azaltılmasında sinterlenmiş oksitlerin gri renkte kararmasıdır [8].

2.2.2.2 Yansıma

Saçılım veya soğurma kayıpları olmasa bile teorik maksimum geçirgenlik, yüzeylerde meydana gelen yansıma nedeniyle %100 elde edilemez. Ulaşılabilecek maksimum kuramsal transparanlık Eş. 2.1'de ifade edildiği gibi malzemenin kırılım indeksinin bir fonksiyonudur [9].

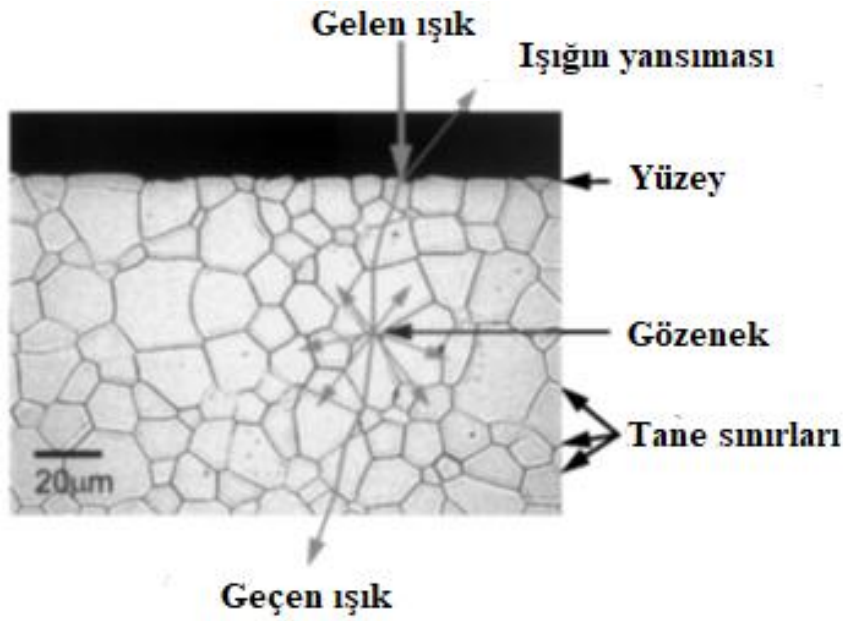
$$Tk = \frac{2n}{(n^2 + 1)} \quad (2.1)$$

Tk = Kuramsal transparanlık

n = Kırılım indeksi

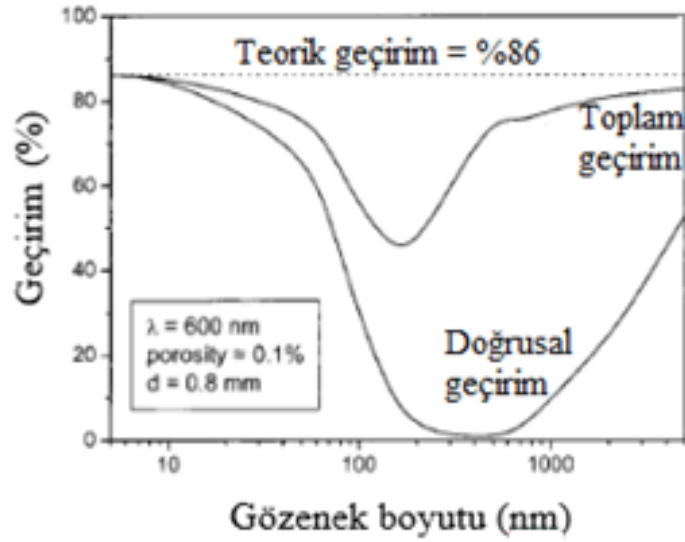
2.2.2.3 Saçılım

Saçılım kayıpları, mikroyapıya bağlı olarak transparanlığı azaltmaktadır. Işığın iletimi için iki önemli katkı saçılım kayıplarına sebep olmaktadır [9][8]. Tane sınırları, gözenekler, ikinci fazlar ve pürüzlü yüzeyler gibi mikroyapı ölçeğindeki bileşenler, birincil katkı sağlayıcı olarak, ışığın saçılmasına neden olmaktadır. Şekilde çok kristalli transparan alümina malzemesi için önemli ışık saçılım mekanizmalarını göstermektedir [10].



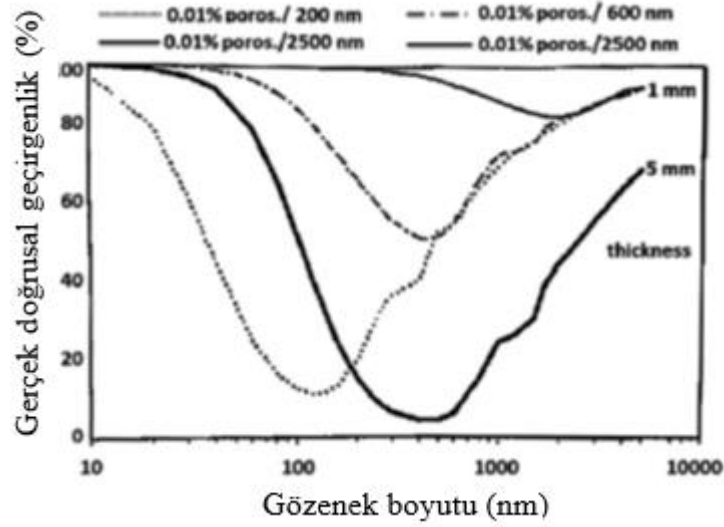
Şekil 2.3. Önemli ışık saçılım mekanizmalarının gösterimleri

Apetz ve van Bruggen [10], %99,9 yoğunluktaki alüminayı model sistem olarak kullandıkları çalışmalarında gözenek boyutuna bağlı olarak gözenekliliğin transparanlık üzerine olan etkisini incelemiştir. Şekil 3.1’de görüldüğü üzere, 600 nm dalga boyuna karşı transparan olan alüminayı %0,1’lik gözeneklilik derişimine sahip ortalama 130 nm gözenekler opak hale gelebilmektedir.



Şekil 2.4. Alümina malzemesi için gözenek boyutu-ışık geçirimi ilişkisi.

Spinel malzemelerin durumuna bakıldığında, $\lambda = 200, 600$ ve 2500 nm dalga boyları için $PO = 100$ ppm gözenek konsantrasyonunda bazı sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 2.5). Artan kalınlığın sadece iletimi belirgin bir şekilde azaltmadığını, aynı zamanda asgari bir hipokrom deplasmanına da neden olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, 1 mm kalınlığında plaka için minimum kızılötesinde en düşük iletim kaybı, 5 mm kalınlığında plaka için 500 nm dalga boyundaki görünür alana kaymaktadır. $PO = 100$ vol-ppm'de 1 mm kalınlığında plaka için, geçirimi $\%2$ 'nin altında kayıplarda tutmak için gözenek boyutunun 50 nm'nin altına düşmesi gerekmektedir. 5 mm kalınlığındaki plaka için 20 nm büyüklüğünde gözenekler bile iletim üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, görünür transparan seramik uygulamaları için tolere edilebilir gözenek boyutlarının 60 nm'den küçük ve 200 vol-ppm'den daha düşük bir gözenek konsantrasyonuna (<100 vol-ppm olması daha iyi) sahip olması arzu edilebilir [6].



Şekil 2.5. Spinel malzemesi için gözenek boyutu-ışık geçirimi ilişkisi.

Saçılım kayıplarında ikincil önemli katkı, anizotropik sistemlerde olan çift kırılım olarak sayılmaktadır. Çift kırılım, kırılma indisinin çeşitli kristalografik yönlerde aynı olmadığı anlamına gelmektedir. Işık, mikroyapıda raslantısal olarak yönlendirilmiş tanelerin oluşturduğu her bir tane sınırını geçerken değişen kırılma indisi değerine bağlı olarak kırılıma ve beraberinde saçılıma uğrar. Çiftkırılım kayıplarını azaltmanın en etkin yolu, mikroyapıda nihai tane boyutunun geçirimin istendiği ışığın dalga boyundan daha küçük olmasını sağlamaktır [10].

Saçılımın transparanlık üzerindeki etkisi Apetz ve Bruggen [10] tarafından geliştirilen Rayleigh-Gans-Debye kuramına dayalı bir modelle ifade edilmektedir.

$$RIT = (1 - R_s) \exp\left(\frac{-3\pi^2 r_1 \Delta n_1^2 d}{\lambda^2}\right) \quad (2.2)$$

R_s = Yüzeylerden dağınık yansımayla meydana gelen kayıp

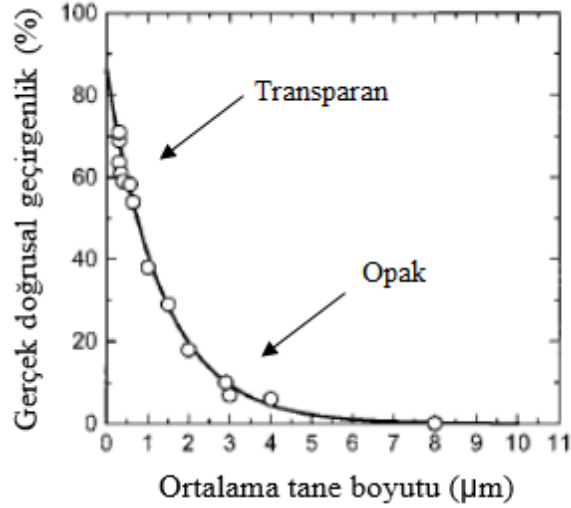
r_1 = matris tane boyutu

Δn_1 = Çiftkırılım gösteren malzemelerde en düşük ve en yüksek kırınım indeksleri arasındaki fark

d = kalınlık

λ = Dalga boyu

Apetz ve Bruggen [10], alüminanın çiftkırılıma bağlı saçılım kayıpları – tane boyutu ilişkisini Eşitlik 2.2 ile Şekil 2.6’da göstermiştir. Alümina için tane boyutunun 500 nm’den 3 µm’ye çıkması sonucunda malzeme transparan halden opak hale geçmektedir. 500 nm’de elde edilen % 60’lık doğrusal geçirim değeri, Şekil 2.4’te de gösterilen %86’lık teorik transparanlık değerine göre fark fazladır. Dolayısıyla, 500 nm tane boyutuna sahip alümina uygun kalınlıklarda transparan özellik göstermektedir.



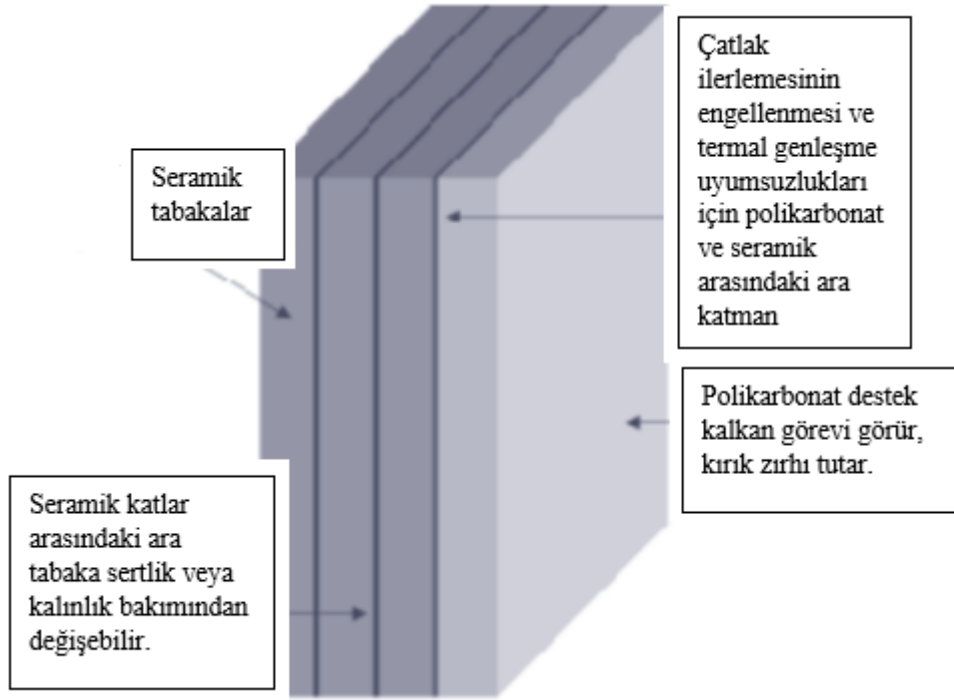
Şekil 2.6. Alümina için tane boyutuna bağlı gerçek doğrusal geçirgenlik.

2.2.3 Transparan seramik zırh sistemleri

Transparan seramikler tarihten bu yana birçok uygulama alanında var olmuştur. Bu uygulamalardan biri olan transparan zırhlar ise, en çok dikkat çeken malzemeler olmuştur. Bölüm 2.1’de bahsedildiği gibi, geleneksel zırh sistemlerinde kullanılan cam ve polimer malzemeleri genellikle zırh delici çekirdek malzemeleri için sertlikleri düşüktür [1]. Bu yüzden oluşturulan zırh sistemleri, penetrasyonu durdurmak için kalın bir şekilde üretilmektedir. Dolayısıyla, cam yerine kullanılabilecek seramik malzemelerle birlikte transparan zırhlarda darbe plakası olarak kullanıldığından zırh sistemlerinin performansını önemli ölçüde arttırmakta ve ağırlıklarını %40-60 azaltmaktadır [6].

Şekil 2.7, gelişmiş bir transparan seramik zırh sistemi için bu konsepti göstermektedir. İlk kat, genellikle çarpma sırasında mermileri parçalamak veya deforme etmek için tasarlanmış sert bir yüz malzemedir. Sonraki katmanlar, penetrasyona karşı ilave direnç sağlamak için eklenir ve ön katla aynı malzemeden olabilir. Termal genleşme uyumsuzluklarından kaynaklanan gerilmeleri azaltmak için kullanılan ve seramikten

polimere çatlak yayılmasını durdurmak için kullanılan ara katman malzemesi, katların her birini ayırır. Son tabaka genellikle, spalling tabakalarını ihtiva etmeye hizmet eden polikarbonat gibi bir polimerdir. Bu gibi zırh sistemleri, plaka malzemesi, katmanların kalınlığı, ara tabaka sertliği, ara tabaka kalınlığı, katman sayısı ve kurucu malzemelerin sırası gibi değişkenleri değiştirerek farklı seviyelerde koruma sağlamak üzere tasarlanabilir [3].



Şekil 2.7. Transparan zırh sistemi [3]

Görsel 2.2’de, tüm cam zırh katmanı, bir AlON plakası içeren zırh ile karşılaştırılmıştır; AlON içeren ikincisi, bir zırh delici mermiyi durdurabilmektedir. Diğer bir yandan ise, Kalın tabakaya sahip Cam zırh bu konuda problem yaşayabilmektedir [6].

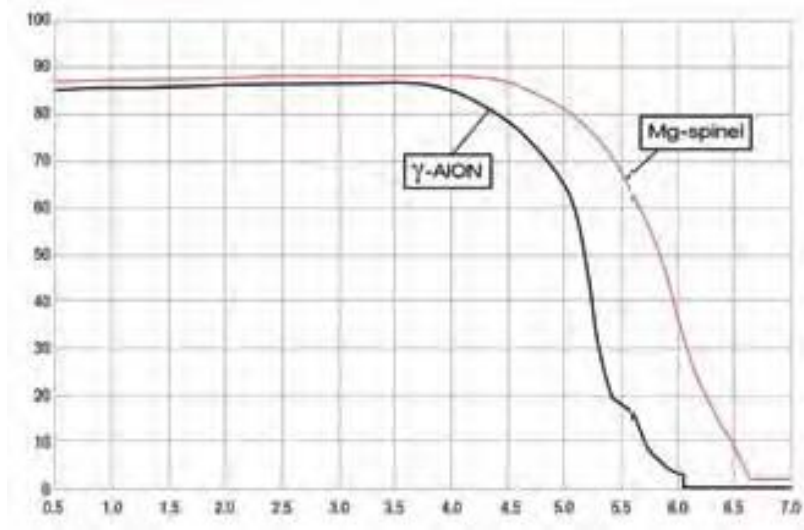


Görsel 2.2. Cam-ALON karşılaştırması

2.2.4 Kızılötesi (IR) kubbe uygulamaları

Görünür alan bölgesi transparan zırh için gerekliken, diğer birçok cihaz için çeşitli bölgelerinde meydana gelen kızılötesi transparan malzemeler ilgi çekicidir. Bu alandaki en zorlu uygulamalardan biri, füzelerin IR sensörlerini koruyan yarım küre veya konik şeklindeki kubbelerdir. Bu tür parçalar, yoğun erozyona ve ciddi termal şoka yol açabilen yağmur damlaları ve kum parçacıklarının etkisine dayanmalıdır. İyi mekanik ve termal özelliklere ek olarak, bu uygulama için malzemeler geniş bir dalga boyu aralığında yüksek optik iletme sahip olmalıdır [6], [11]. Pratikte, kızıl ötesi sensörler ya orta dalga (3–5 μm) ya da uzun dalga boyunda (8–14 μm) çalışmaktadır. Hangi tür pencerenin kullanılacağı çalışma koşullarına bağlıdır [6]. Kızıl ötesi kubbe uygulamalarında füze başlıkları için 3-5 μm orta dalga boyunda geçirgenliğe ihtiyaç duyulmaktadır [11].

Şekil 2.8’de Mg-spinel ve ALON ticari malzemesinin dalga boyu-iletim grafiği görülmektedir. Buna göre, ALON ticari malzemesi, 4,5 μm civarı dalga boylarından itibaren iletim değerlerinin düştüğü görülmektedir. Diğer bir yandan Mg-spinel malzemesi orta kızılötesi dalga boyunda daha yüksek iletim özelliklerine sahip olduğu anlaşılmaktadır[1].



Şekil 2.8. Hesaplanmış dalga boyu – geçirim eğrileri [1].

2.2.5 Transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için kullanılan seramik malzemeler

Transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için kullanılabilecek çok sayıda seramik malzemesi mevcut değildir. Bu tür uygulamalar için, alüminyum oksinitrür (ALON), magnezyum alüminat spinel (spinel) ve tek kristal alüminyum oksit (safır) malzemeleri süreçlendirilebilmektedir. Her malzemenin avantajları ve dezavantajları vardır [12].

2.2.5.1 AION

Al_2O_3 'ün spinel formunun, yeterli nitrojen varlığında 1000 °C'nin üzerinde tutulabildiği görülmüştür. Bu malzemenin gerçek bileşimi, molce %10 homojen genişlik ile $9Al_2O_3.4AlN$ 'ye yakındır. Aslında, ağırlıkça yaklaşık% 5 azot içeren kübik $\gamma-Al_2O_3$ 'dür. Oksit ve nitrür türleri anyon alt tabanını işgal ederken, Al^{+3} katyonları hem tetrahedral hem de oktahedral alanları kaplamaktadır. Sözde ikili $AlN - Al_2O_3$ 'ün faz diyagramı oldukça karmaşıktır. AION tipi bir katı çözeltinin molce % 35.7 AlN üzerinde ortalananmış bir aralıkta olduğunu göstermektedir [6]. Kübik kristal yapısı nedeniyle AION, transparan olarak üretilen çok kristalli bir izotropik bir malzemedir [12]. Nispeten saydam parçalar ilk defa 1979 yılında McCauley ve Corbin tarafından elde edilmiştir.

AION, şekillendirmenin (örneğin, presleme ile) ardından yüksek sıcaklıkta sinterlemenin izlediği bir teknoloji ile üretilmektedir. Ticari bir malzeme olduğundan

dolayı işleme koşulları ile ilgili ayrıntılar spinel durumunda olduğundan daha az bilinmektedir.

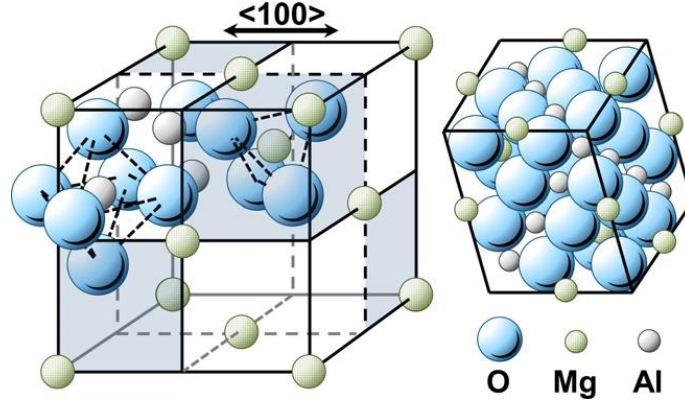
AlON 15-16 GPa HV10 sertliğe sahip olup, Al_2O_3 seramiklerden (20–22 GPa) daha düşüktür, ancak yine de tüm transparan zırh adayları arasında en yüksek olanıdır.

2.2.5.2 Safir

Çok kristalli Al_2O_3 seramiklerinin üretimi problemlidir. Tek kristal formunda üretildiğinde alüminyum oksit saydam olarak üretilmektedir. Malzeme, tek kristal büyüme teknikleri veya kenar tanımlı filmle beslenen büyüme gibi teknikler kullanılarak büyütülebilmektedir. Safirin kristal yapısı rhombohedral olup özellikleri anizotropiktir ve kristalografik oryantasyona göre değişmektedir. Safir şu anda en olgun saydam seramiktir ve çeşitli üreticilerin kullanımına sunulmuştur. Maliyet, işleme sıcaklığına bağlı olarak yüksektir ve parçaları tek kristalli parçalarını kesmek için işleme maliyetleri yüksektir. Safir çok yüksek mukavemetli bir malzemedir, ancak mukavemet yüzey son işlemlerine çok bağlıdır.

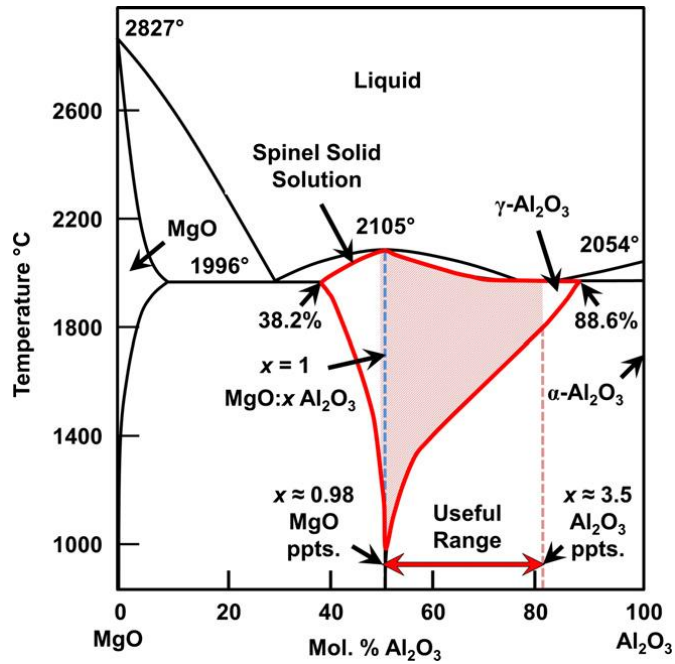
2.2.5.3 Mg-Spinel

Çok kristalli transparan Mg-spinel seramikleri 0.25-5 μm dalga boyları arasında gösterdikleri yüksek optik geçirgenlikle birlikte sahip oldukları yüksek sertlik (13-15 GPa), elastik modülü (≈ 275 GPa) ve eğilme mukavemeti (200-250 MPa) özelliklerine bağlı olarak transparan zırh ve kızıl ötesi (IR) geçirgen kubbe gibi savunma alanındaki kritik uygulamalarda kullanılan en önemli malzemelerden biridir. [13]. Şekil 2.9’da gösterildiği gibi örüt yapısı kübik yapı olan Mg-spinel görünür ve IR ışığa karşı izotropik davranış sergilediği için çift kırılım saçılımı göstermemektedir.



Şekil 2.9. Spinelin kristal yapısı [2]

Safir ve AlON mükemmel mekanik ve optik özelliklere sahiptir, ancak safir içinde çift kırılma tek kristal kullanımı gerektirir ve spinel düşük yoğunluğa sahiptir, daha kolay parlatılır ve daha düşük üretim maliyeti vardır. Spinel, yüksek sıcaklıklarda kızılötesi bölgesinde daha yüksek optik iletim özelliklerine sahiptir [2]. Spinelin faz diyagramı ise, Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Spinelin faz diyagramı [2]

2.2.6 Transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için mikroyapı kontrolünün önemi

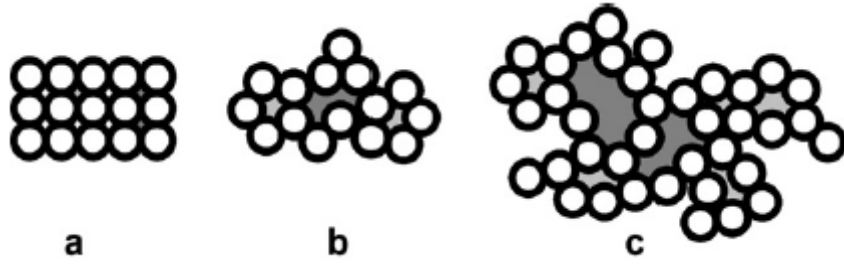
Özellikle transparan zırh ve kızılötesi kubbe uygulamaları için sinterlenmiş bir bünyede istenilen mühendislik özellikleri, mikroyapının kontrollü gelişiminden geçmektedir. Bu yüzden, toz sentezinden son ürüne kadar tüm sürecin kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Krell ve ark. yaptıkları çalışmada, Mg-spinel malzemesinde tane boyutunu düşürerek yaptıkları mikroyapı kontrolü sayesinde, spinelin kendinden daha iyi özellikler sergileyen safiri balistik testlerde yakalayıp eleyebildiğini göstermişlerdir [14].

Sokol ve ark. [15] spinel malzemeler için farklı basınç ve sıcaklıklarda yaptıkları spark plasma sintering çalışmalarında, transparanlık, mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine etkilerini incelemiştir. Onlarca mikron ve onlarca nanometre arasında büyüklükteki taneler için sertlik değerleri, Hall-Petch ilişkisini takip ettiğini göstermiştir. Sokol ve ark. [16] yaptıkları başka bir çalışmada ise, spinel malzemelerin nihai tane boyutunu belirli bir değerin (30 nm) altına düşürerek ters Hall-Petch ilişkisini gözlemlemiştir. Böylelikle, tane boyutunun düştükçe, sertlik değerlerinin de düştüğü belirlenmiştir.

Morita ve ark. [17] spinel malzemeler için farklı ısıtma hızlarında spark plasma sintering uygulamaları gerçekleştirmiştir. Düşük ısıtma hızlarında SPS uygulamalarının, yüksek ısıtma hızlarına göre daha iyi mekanik özellikleri göstermiştir.

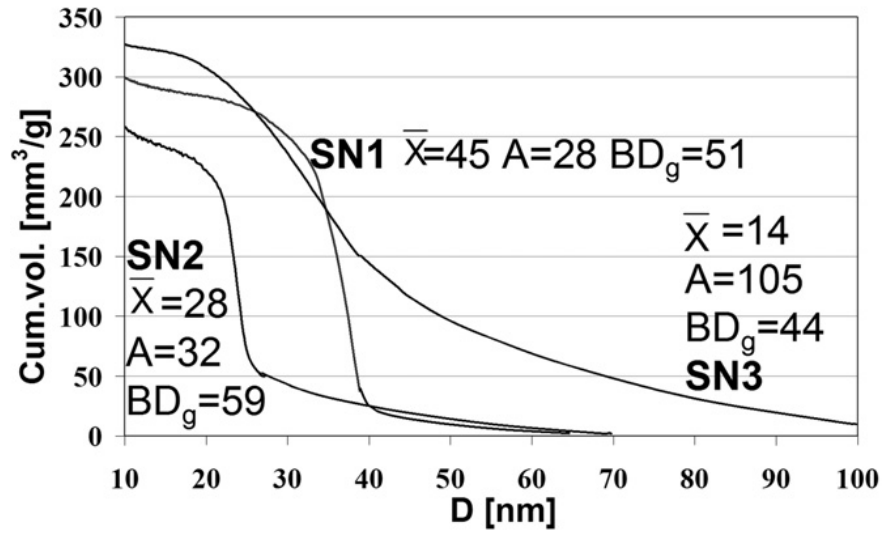
Goldstein ve ark.[18], ham mikroyapılarla ilgili ideal, ulaşılabilir ve uygun olmayan sistemleri Şekil 2.11'de vermiştir. Şekil 2.11a'da ideal paketlenmeyi gösterirken, Şekil 2.11b'de ulaşılabilir en uygun ham mikroyapıyı vermektedir. Şekil 2.11c'de ise uygun olmayan proses sonucu agrega ve aglomerasyonların gözlemlenerek gözeneklerin var olduğu görülmektedir. Goldstein ve ark, Şekil 2.11a'da gösterilen mikroyapı elde edilirse, Mg-spinelde sinterleme sıcaklığının önemli derecede düşürülerek mikroyapı gelişimine katkı sağlanabileceğini önermişlerdir.



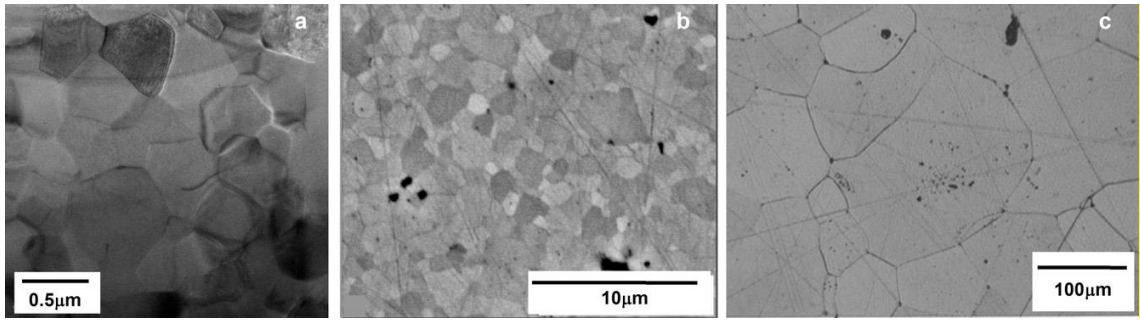
Şekil 2.11. Şematize edilmiş mikroyapılar **a)**İdeal durum **b)**Ulaşılabilir durum **c)**Uygun olmayan durum [18]

Toz sentezinin, kontrollü mikroyapı gelişimi sürecinde önemli bir role sahiptir. Mikroyapı kontrolünde birinci rolü toz prosesinde kullanılan başlangıç tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri oynamaktadır. Farklı başlangıç kimyasalları ve sentez parametreleri ile kontrol edilebilen ilgili özelliklerin sınırları sentezleme yöntemi ile çizilmektedir. Tozların, istenilen özelliklerde olabilmesi için uygun sentez yöntemlerinden birinin seçilmesi gerekmektedir.

Şekil 2.12’de farklı paketlenme karakteristiklerine sahip üç ayrı stokiometrik spinel tozundan elde edilmiş ham bünyelerin gözenek boyut dağılımları gösterilmiştir [18]. SN2 kodlu tozdan elde edilen ham bünye, hem ham yoğunluk hem de gözenek boyut dağılımı açısından en iyi özellikleri sergilemektedir. SN3 kodlu tozdan elde edilen ham bünyede ise, yüksek koordinasyona sahip olduğuna işaret etmektedir. Şekil 3.5’te bu numunelerin mikroyapıları gösterilmektedir. SN1 ve SN2 kodlu numuneler önce hava ortamında sinterlenmiş, daha sonra da sıcak izostatik presle (HIP) aynı koşullar altında yoğunlaştırılmışlardır. SN2 kodlu tozdan üretilmiş ham bünye ise, sıcak pres (HP) ile sinterlenmiştir. Aynı koşullar altında sinterlenmiş SN1 ve SN2 numuneleri karşılaştırıldığında, ham mikroyapı özellikleri iyi olanın nihai mikroyapıda da iyi özellikler sergilediği görülmektedir. SN2 numune ortalama tane boyutu $0,5 \mu\text{m}$ ile % 82 geçirgenliğe sahip (Şekil 2.13a) iken SN1 numunesinde $3,5 \mu\text{m}$ ortalama tane boyutu ile %79 geçirgenlik görülmektedir (Şekil 2.13b). Opak oluşan SN3 numunesi ise, $95 \mu\text{m}$ ortalama tane boyutu ile sonuçlanmıştır (Şekil 2.13c).



Şekil 2.12. Üç farklı ticari tozdan elde edilmiş ham bünyelerin gözenek-boyut dağılımı



Şekil 2.13. Sinterlenmiş spinellerin tane boyut dağılımı mikroyapıları a)SN2 b)SN1 c)SN3

3. TOZ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Seramik tozların sentezlenmesi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Seramiklerin potansiyel özelliklerinden en iyi şekilde yararlanmak için, yüksek kimyasal saflığa ve küçük partikül boyutuna sahip yeni seramik tozları gereklidir. Bu nedenle seramik tozu hammaddelerini sentezlemek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

1. Katı hal sentezi

2. Sıvı hal sentezi

3. Gaz hal sentezi.

Bu seramik toz sentezi tekniklerinin tamamı ile, kontrollü parçacık büyüklüğü dağılımlarına ek olarak kimyasal ve kristal faz saflığı istenmektedir. Tüm tekniklerde olduğu gibi, bazı işlemler belirli bir seramik tozu türü için diğerlerinden daha uygundur. Çeşitli işlemlerin teknik avantajlarına ek olarak, avantajlı üretim maliyetleri de proses seçimini etkilemektedir. Örnek verilecek olursa, Si_3N_4 ve SiC'nin katı faz sentezini, Al_2O_3 ve ZrO_2 'nin sıvı faz sentezini ve TiO_2 ve SiO_2 'nin gaz sentezi ile üretmek avantajlı olmaktadır.

3.1 Katı Hal Sentezi

Katı faz reaksiyon sentezinde, bir katı maddenin oksidasyonu veya indirgenmesi, bir katı maddenin termal ayrışması ve iki katı arasında katı hal reaksiyonu olmak üzere üç tip kimyasal reaksiyon vardır.

3.2 Sıvı Hal Sentezi

Seramik tozların sıvı faz sentezi ile üretimi için beş farklı yöntem bulunmaktadır: bir sıvının kurutulması, çöktürme, sol-jel sentezi, hidrotermal sentezi ve bir sıvı metal eriyiği ile bir gazın reaksiyonu sayılabilir. Temelde çökeltme için üç çalışma prensibi vardır; sıcaklık değişimi, buharlaşma ve kimyasal reaksiyon. Sol-jel sentezi esas olarak bir çökeltme metodudur; bununla birlikte, katı çökelti nanometre boyutundadır ve şartlara bağlı olarak bir jel ağı veya sol parçacığı halinde düzenlenebilir. Hidrotermal sentez yöntemleri, belirli bir katı fazın çözünmez hale getirilmesi için yüksek basınç kullanır [19].

3.2.1 Çöktürme

Çözeltiden birlikte çöktürme, metal oksitlerin hazırlanması için en eski tekniklerden biridir. İstenen katyonları içeren bir sulu çözeltinin hazırlanmasından ve çöktürme ajanını içeren başka bir çözelti ile karıştırılmasından oluşmaktadır. Çöken ürün filtreden geçirilerek sıvıdan ayrılır, kurutulur ve istenen bileşim ısı ile işleme ayrıştırılmaktadır. Tatminkar sonuçlar elde etmek için pH, karıştırma oranları, sıcaklık ve konsantrasyon gibi çeşitli parametreler kontrol edilmelidir. Oluşan ürünün bileşim kontrolü, saflığı ve morfolojisi iyidir. Bununla birlikte, her bir bileşiğin farklı oranlarda çöktürülmesi mikroskobik inhomojeniteye yol açabilir. Bununla birlikte, diğer sıvı faz tekniklerinde olduğu gibi, agregalar genellikle oluşmaktadır [20].

Bu prosesin avantajları; basit doğrudan bir işlem ve hızlı bir yöntem olması, reaktant çöktürmelerinin homojen karıştırılarak reaksiyon sıcaklığını düşürülmesi sayılabilir [21]. Diğer bir yandan, benzer çözünürlük reaktantlarına uygulanabilir olması en önemli dezavantajı sayılabilmektedir. Yüksek saflıktaki ve net stokiometrilere göre fazların eldesindeki zorluklar, reaktantların farklı çökme hızları kadar farklı çözünme hızlarına sahip olması diğer dezavantajları olarak görülebilir [22].

3.2.2 Sol-gel sentezi

MO'ların hazırlanmasına yönelik bir başka teknik, nispeten düşük sıcaklıklarda dehidrasyonun ardından çözeltilerden amorf bir jelin oluşmasını içeren sol-jel sentezidir [20].

Temel olarak işlem; gerekli metal iyonlarının uygun bir alkolik çözücü içinde ya da 'sol' oluşturmak için bir sulu çözücü içinde inorganik tuzlar halinde çözünmesini içermektedir. Bunu, sıvı solun, yarı sert bir katı "jel" e dönüştüğü jelleşme adımı takip etmektedir. Süreç, belirli sisteme bağlı olarak, polimerik veya kolloidal jeller ile sonuçlanan bir dizi farklı yolla ilerleyebilir. Kolloidal sistemler söz konusu olduğunda, jelyasyon, soldaki kolloidal bileşenler arasındaki elektrostatik veya sterik etkileşimler ile kontrol edilirken, polimerik jellerin oluşumu, hidroliz, yoğunlaşma ve polimerizasyon dahil olmak üzere kimyasal reaksiyonların nispi oranları ve kapsamları ile belirlenmektedir. Jelleşmeyi takiben, çözücü yoğunlaştırmadan önce çıkarılmalı ve uygun ısı ile işlem ile kristalleştirilmelidir [23]

Alkoksit, alkoksit-tuz, sitrat tipi yöntemler ve sulu oksit çözeltileri gibi farklı yöntemler seramik tozlarını üretmek için kullanılabilir. Sol-jel preparasyonu için en iyi başlangıç malzemeleri metal alkoksitlerdir, çünkü alkoksitler kolayca hidrolize edilir ve karşılık gelen hidroksit veya okside yoğunlaştırılır [20].

Alkoksitler oluşturulan sol-gel tekniği R'nin bir alkil grubu olduğu $M(OR)_x$ 'nin hidrolizi ile seramik sentezini içerir. Çok bileşenli oksitlerin hazırlanması için, alkoksitler alkol içinde birlikte karıştırılır ve bir alkoksit olarak mevcut olmayan bir bileşen, örneğin bir asetat gibi bir tuz olarak eklenir, böylece elde edilen çözelti gereken seramik bileşime sahiptir. Hidroliz, eklenen H_2O , alkoksit, alkol derişimi ve pH koşulları altında kontrollü bir şekilde gerçekleştirilir, edilir. Reaksiyon koşulları, çözeltinin, bir oksit tozuna kurutulmuş veya kalsine edilmiş veya tozların doğrudan solüsyondan çöktildiği bir katı monolitik jel (bir alkol jel olarak bilinir) oluşturarak sonuçlanabilir. Çözelti içinde meydana gelen reaksiyonlar karmaşıktır ancak temel olarak hidroliz ve kondensasyon olmak üzere 2 adımda gerçekleşmektedir [20].



Metal-oksijen-metal (M-O-M) bağları, çözelti içinde kendi kendine yoğunlaşma veya farklı alkoksitler kullanıldığında çapraz kondensasyon ile oluşur, bu nedenle M'-O-M. Alkoksitler ile sol-gel işlemi kolloidlerin kullanımıyla aynı çok yönlülük ve faydaları paylaşır, ancak bazı ek avantajlara sahiptir. Birçok alkoksit sıvı veya uçucu katı olduğundan, elektrokimyasal sentez için önemli olan son derece saf oksit kaynakları oluşturmak için saflaştırılabilirken, bileşenlerin moleküler seviyede karıştırılması sayesinde gelişmiş kimyasal homojenlik elde edilir. Geliştirilmiş homojenlik, kolloidlerin kullanımından daha düşük kristallendirme sıcaklıkları ile ilişkilidir ve genellikle jelden okside dönüşüm için 400 ile 800 ° C arasında gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, alkoksitler, kolloidlerin sol-gel işlemi için öncülere kıyasla nispeten pahalıdır, sınırlı bir aralığı ticari olarak temin edilebilir ve bunların kullanımı, su bazlı bir işlemde ziyade bir çözücü bazlıdır. İşlemi tam olarak kullanmak için büyük miktarlarda alkoksitlerin ekonomik sentezini geliştirmeye yönelik şartlar vardır [24].

Avantajları ve Dezavantajlarını özetlemek gerekirse, yüksek saflık ve mükemmel kompozisyon kontrolü sağlamaktadır [20]. İlk adımda düşük sıcaklıkta sentezlenebilmektedir. Kimyasal reaksiyonları kinetiği kolaylıkla kontrol edilebilme olanağına sahiptir. Partikül şekli, boyutu ve dağılımına olanak sağlamaktadır. Kompleks oksit sistemleri için atomik seviyede homojenlik elde edilmektedir.

Dezavantajları arasında başlangıç kimyasallarının maliyeti sol-jel sentezi için en önemli problemdir. Sol-jel sentezi ile endüstriyel ölçekte üretim yapmak diğer prosesler açısından rekabeti zordur [25]. Düşük verim elde edilmektedir. Uzun proses süresi gerekmektedir. Sol-jel işleminin başka bir dezavantajı da nem duyarlılığıdır, bu da çözeltilerin kısa raf ömrüne, viskoziteye ve ortam koşullarıyla kaplama kalınlığı değişikliklerine yol açar [26].

3.2.3 Hidrotermal sentezi

Hidrotermal sentez, sulu ortamlarda yüksek sıcaklık ($T > 25^{\circ}\text{C}$) ve basınçta ($P > 100\text{ kPa}$) tek veya heterojen faz reaksiyonlarına girerek, seramik materyalleri doğrudan çözeltiden kristalize etmek için kullanılan bir süreçtir. Bununla birlikte, araştırmacılar bu terimi çevre koşullarında gerçekleştirilen işlemleri tanımlamak için de kullanmaktadır. Sentezler genellikle, çözeltilerin belirtilen sıcaklıkta ve hidrotermal çözeltilerin bileşimindeki doymuş buhar basıncına karşılık gelen kendiliğinden basınçta gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal sentezin üst sınırları 1000°C ve 500 MPa basınca kadar uzanmaktadır [27]–[29].

Hidrotermal sentezin çeşitli avantajları bulunmaktadır.

- i. Yüksek kalite ve saflıkta, daha iyi bir çekirdeklenme kontrolü sunarak istenilen şekil, boyut, ve dağılımında tozların üretimini sağlamaktadır [30], [31].
- ii. Ucuz başlangıç kimyasalları (oksitler, hidroksitler, klorürler, asetatlar ve nitratlar) [31]
- iii. Sentez, farklı kimyasalların geri kazanılacağı ve geri dönüştürüleceği kapalı bir sistemde gerçekleştirilir. böylece çevreye zarar vermeyen bir teknoloji haline getirilmelidir [31].
- iv. Hidrotermal sentez, düşük sıcaklıkta uygulanan bir işlemdir. 300°C 'nin altında bile, Göreceli olarak düşük sıcaklık, basınç altında kararlı prekürsörleri parçalayabilir, böylece geniş aglomerasyondan kaçınılabilir.

- v. Diğer sıvı faz yöntemleri ve katı hal sentezlerinin aksine, hidrotermal sentez ile üretilen tozlar nadiren ön sinterleme veya kalsinasyon adımlarına ihtiyaç duymaktadır.
- vi. Büyük hacimde ekipmanlar kullanılabilir, Böylelikle maliyet etkin endüstriyel ölçekte yüksek kaliteli seramik tozların üretimi yapılabilmektedir.

Ancak bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar;

- i. Otoklavlar, gömlekler, valfler, Basınçlı boru, kontrol ekipmanları ve diğer yardımcı aletler.gibi Ekipmanların maliyeti
- ii. Uygulanan yüksek basıncın neden olduğu sıkı bir güvenlik rejiminin gerekliliği, örn. uygun koruma ve burster disklerinin kullanımı vb.
- iii. Varlığından kaynaklanan potansiyel yüksek sıcaklık korozyon problemleri inert asil metal veya polimerik gerektiren alkali veya asidik mineralizatörler otoklav ceketleri.
- iv. Otoklavların karmaşık tasarımı [30]
- v. Süreci gözlemlemenin imkansızlığı, Bu işlem korozyona dayanıklı Alümina, magnezya ya da spinel gibi transparan seramiklerin uygulanması gereksinimi ile mümkün olmakla beraber ve olarak mümkün olmakla beraber, sık sık değiştirilmesi gereksinimi vardır. [30], [31]
- vi. Çözünürlük özellikleri bilgisinin önemliliği [30]
- vii. Yüzey kimyası ile ilgili problemler [30]

3.3 Gaz Hal Sentezi

Gaz fazlı reaktörler en saf seramik tozları üretmek için kullanılmaktadır. Gaz fazlı reaktörler tipik olarak, pahalı olmayan yöntemlerle çok hassas bir şekilde kontrol edilebilen sürekli reaktörlerdir. Gaz fazı reaktörleri, bir çok avantajı olan, çok küçük boyutlu seramik tozlarını dar parçacık boyutu dağılımlarında üretirler. Gaz fazlı reaktörler, düşük hacimli fraksiyonda çok küçük boyutta seramik partiküller üretir. Bu parçacıkların büyük hacimli gazdan ayrılması zordur ve sonuç olarak, gaz fazı seramik parçacıklarının üretim maliyetinin önemli bir kısmı, parçacık-gaz ayırıştırma, özellikle torba filtrasyonundaki basınç düşüşü sırasında kaybolan enerji üzerinde harcanır. Gaz fazı seramik tozu sentezi yöntemleri, gaz fazında buharlaşma-yoğuşma ve kimyasal

reaksiyonları içerir. Bu gaz fazı reaksiyonları, termal birleşme, oksidasyon veya indirgemenin yanı sıra kimyasal kombinasyon reaksiyonlarını içerir [19].

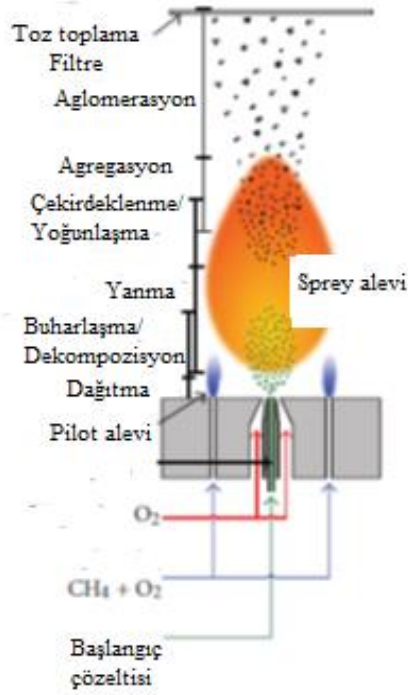
3.3.1 Alev sprej pirolizi yöntemi

Toz sentezlerinde kullanılan yaş kimyasal metotlar (sol-jel, homojen çöktürme, direk çöktürme, v.d.), nihai oksit fazın eldesi için bir kalsinasyon basamağına ihtiyacından dolayı boyut kontrolü üzerindeki avantajları sınırlı olmaktadır. Bu yöntemler arasında doğrudan oksit fazın elde edilebildiği hidrotermal sentezinde ise gereken yüksek basınçlar ve çok bileşenli kompozisyonların güçlüklerle elde edilebilmesi bir dezavantaj getirmektedir [32]. Çözelti esaslı aerosol teknikleri ise tek veya çok bileşenli sistemlerde ise istenen fazın tek bir süreç içinde çekirdeklenmesine imkan tanımaktadır [32], [33]. Bu tekniklerden biri olan Alev sprej pirolizi, metal içerikli organik kimyasalların alev içinde dekompozisyonu ve oksidasyonu sonucunda nano oksit tozların elde edilmesi için kullanılan bir uygulamadır. Alev pirolizi sistemi 3 ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar; Püskürtme aygıtı (Besleme prosesi), Yakıcı bölümü (Yakma prosesi), Toplama sistemi (toz toplama prosesi) olarak söylenebilir. Püskürtme, sıvıdan dağıtılmış küçük damlacıklara geçiş olarak tanımlanabilmektedir. Yakma ise sıvı damlacıkların alev yardımıyla partiküller dönüşüm prosesidir. Alev için partikül oluşumundan sonra, partiküllerin toplandığı kısım ise toz toplama sistemi denilmektedir [34]. Alev pirolizi yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- i) Tozların alev sonrasında hızlı bir şekilde soğutulmalarına bağlı olarak görece düşük miktarda ve boyutta agrega oluşumu [33]
- ii) Sürekli bir proses oluşu ve nispeten yüksek miktarda toz sentezine imkan vermesi
- iii) Faz diyagramındaki termodinamik olarak kararlı fazların dışında kinetik fazların da yakalanabilmesi [35]
- iv) Kullanılan başlangıç kimyasalları uygun ise prostesten kaynaklı safsızlıkların düşük oluşu [36]

Alev pirolizi prosesi Şekil 3.1’de şematize edilmiştir [34]. Nozulda oksijen ile birlikte başlangıç çözeltisi aerosol haline getirildikten sonra, metan ve oksijen ile oluşturulan alev kaynağı içinde buharlaşma/dekompozisyon süreci başlamaktadır.

Buharlaşma/dekompozisyon ve yanma s¼reçleri ile metal oxo-anyonlar oluşup (M-O)x sistemde aşırı doygunluğa ulaşıldığında çekirdeklenme meydana gelmektedir. Daha sonra kritik boyutu aşan çekirdekler bir araya gelerek yoğunlaşarak tozları oluşurmaktadır.



Şekil 3.1. Alev pirolizi prosesi şeması [34]

3. ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ

Transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için spinel ile rekabet eden transparan malzemeler, tek kristal safir ve $\text{Al}_{23}\text{O}_{25}\text{N}_5$ (AlON), Al_2O_3 polikristalin seramikler sayılmaktadır. Safir ve AlON mükemmel mekanik ve optik özelliklere sahip olmasına rağmen bu iki malzemeye göre spinel düşük yoğunluğa sahiptir, parlatma işlemi daha kolaydır ve daha düşük üretim maliyetine sahiptir. Spinel ayrıca AlON ve safire kıyasla kızılötesi hedefleme için kullanılan 4.8 μm dalga boyunda, özellikle de daha yüksek sıcaklıkta, daha yüksek bir IR absorpsiyon kenarı ve geçirimi vardır [2]. Bu yüzden, spinel transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için üretime en uygun malzemedir.

Özellikle transparan zırh ve kızılötesi kubbe uygulamaları için sinterlenmiş bir bünyede istenilen mühendislik özellikleri, mikroyapının kontrollü gelişiminden geçmektedir. Bu yüzden, toz sentezinden son ürüne kadar tüm sürecin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Bölüm 2 - Toz üretim yöntemleri kısmında birçok toz üretim yönteminden bahsedilmiştir. Ancak transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için sinterlenecek tozun, tıpkı ileri seramik malzemeleri için gerekli olan toz özellikleri ile benzerdir. Bu özellikler, düşük partikül boyutuna ($< 1 \mu$), dar partikül boyut dağılımına sahip, küresel morfolojide, aglomerasyonu bulunmayan veya yumuşak aglomerelere sahip olan, yüksek saflıklar sayılabilir [37].

Transparan spinel malzemelerini üretmek için 3 farklı ticari toz yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bunlardan ikisi 55 nm partikül boyutuna sahip iken, diğeri 120 nm partikül boyutundadır. Tablo 4.1’de ticari spinel tozlarının ana özelliklerini özetlemektedir [38]–[40]. Malzemelerin tam olarak yoğunlaştırılması ve nihai mikroyapıların kontrol altına alınması için en ince partikül boyutunun en kısa difüzyon yollarını sağlaması gerektiği yaygın bir şekilde kabul edilmektedir, fakat 55 nm’nin altındaki partikül boyutları gereksiz olarak tespit edilmiştir [38]. Sonuç olarak, toz sentezi kontrollü mikroyapı gelişimi sürecinde önemli bir role sahiptir. Mikroyapı kontrolünde birinci rolü toz prosesinde kullanılan başlangıç tozunun fiziksel ve kimyasal özellikleri oynamaktadır. Farklı başlangıç kimyasalları ve sentez parametreleri ile kontrol edilebilen ilgili özelliklerin sınırları tozun sentezleme yöntemi ile çizilmektedir. Tozların, istenilen özelliklerde olabilmesi için uygun sentez yöntemlerinden birinin seçilmesi

gerekmektedir. Tablo 4.2’de, Bölüm 2 de anlatılan toz üretim yöntemleri karşılaştırılmıştır [20], [31]

Tablo 4.1. Ticari spinel tozların ana özellikleri [38]–[40]

Üretici	Model	Sentez Türü	Safılık (%)	Yüzey alanı (m ² /g)	Partikül boyutu (nm)	Göreceli maliyet (%)
Nanocerox		Alev sprej pirolizi	99,995	29-34	53	3000
Baikowski Chimei	S30CR	Alum tuzlarının termal bozunması	99,995	28-31	57	150
Taimei Chemicals	TSP-20	Amonyum karbonatların termal bozunması	99,995	13-15	120	300

Tablo 4.2. Farklı toz yöntemlerinin karşılaştırılması [20], [31]

	A	B	C	D	E	F	G
Kompozisyon Kontrolü	-	+	++	++	++	++	++
Morfoloji Kontrolü	-	0	0	++	++	0	+
Toz Reaktivliği	-	-	+	+	+	+	+
Partikül boyutu (nm)	>1000	>10	>10	>100	>10	>10	>10
Safılık (%)	<99,5	>99,5	>99,9	>99,9	>99,9	>99,9	>99,5
Aglomerasyon	0	+	-	-	-	0	-
Kalsinasyon	Evet	Evet	Hayır	Evet	Hayır	Evet	Hayır
Öğütme	Evet	Evet	Hayır	Evet	Hayır	Evet	Hayır
Maliyet	-/0	0	0/+	0	+	+	0

* A: Katı hal reaksiyonu, B: Çöktürme, C: Sprey/Dondurarak kurutma, D: Emülsiyon sentezi, E: Sprej pirolizi, F: Sol-jel. G: hidrotermal. #- : zayıf, düşük; 0 : orta + : iyi, yüksek, ++ : mükemmel

Toz sentezlerinde kullanılan yaş kimyasal metotlar (sol-jel, homojen çöktürme, direk çöktürme, v.d.), nihai oksit fazın eldesi için bir kalsinasyon basamağına ihtiyacından dolayı boyut kontrolü üzerindeki avantajları sınırlı olmaktadır. Ayrıca sıvı faz yöntemlerinde, spinel tozunun kaynağına da ayrıca dikkat edilmelidir, çünkü spinel tozlarını sentezlemek için kullanılan farklı yöntemler, diğer seramiklerde olduğu gibi, malzemenin yoğunlaşma davranışını, mikroyapı gelişimini ve nihai özellikleri yönetebilen toz karakteristiklerindeki değişimlere yol açmaktadır. Özellikle partikül boyutu, boyut dağılımı, morfolojisi, saflığı ve stokiyometrisinin önemli olduğu bilinmektedir. Spinel başlangıç tozu, tipik olarak Mg ve Al nitratların veya sülfatların solüsyonlarını kullanarak çeşitli kimyasal yollarla sentezlenebilir, ardından çöktürme ve kalsinasyon gerçekleştirilebilir. Baikowski Inc. tarafından yapılan en yaygın kullanılan ticari toz, Mg ve Al tuzlarının birlikte çökeltilmesi yoluyla sentezlenmektedir. Bunun ardından kükürt giderme, daha fazla kalsinasyon ve son olarak partikül boyutu ve yüzey alanını ayarlamak için jet öğütme uygulanmaktadır. Fakat yaygın olarak, küçük miktarlarda sülfür, piyasada bulunan ticari toz içinde kalmaktadır [41]. Bu yöntemler arasında doğrudan oksit fazın elde edilebildiği ve en güçlü adaylardan biri olan hidrotermal sentezinde ise gereken yüksek basınçlar ve çok bileşenli kompozisyonların güçlüğüle elde edilebilmesi bir dezavantaj getirmektedir [32]. Ayrıca, Tablo 4.2 incelendiğinde, spreylendirme yönteminin morfoloji kontrolünde bir adım daha önde olduğu görülmektedir.

Literatürde alev pirolizi yöntemiyle spinel tozlarının üretimi hakkında birkaç çalışma bulunmaktadır. İlk olarak, Suyama ve ark. [42] nitrat tuzlarından spreylendirme yöntemiyle çalışması gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada sonucunda, homojen nitelikte olmayan, içi boş şekillerdeki tozlar üretilmiştir. Bickmore ve ark.'nın [43] yaptığı alev pirolizi ile Mg-spinel tozu üretimi çalışmasında, yüzey alanı verisinden 25-45 nm arası, Debye-Scherrer metodu ile 24-36 nm arası partikül boyutları gözlemlenmiştir. Roy ve ark. [44] katalizör amaçlı Pt/MgAl₂O₄ malzemesi geliştirmek için spinel tozunu alev pirolizi yöntemiyle üretmiştir. Partikül boyutu Scherrer eşitliği ile 12 nm olarak bulunmuştur. Villa ve ark. Au/MgAl₂O₄ katalizör malzemesi için alev pirolizi yöntemi ile 18,5 nm partikül boyutu elde etmiştir [45]. Goldstein ve ark. ticari olarak Nanocerox firması tarafından alev spreylendirme yöntemiyle üretilen 2 farklı kalitede spinel tozundan transparan spinel üretmek için kullanmıştır. Kullanılan Tozun, ham bünyelerde iyileştirme yaparak, çok

yüksek yoğunluk seviyelerinin elde edilmesini sağlayan mükemmel sinterlenebilirlik sergilediği görülmüştür [46], [47].

Bu tez çalışmasında, transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için alev spre y pirolizi yöntemiyle seçilecek bir model sistemle spinel tozların sentezlenmesini amaçlamaktadır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Alev Sprey Pirolyzi Reaktörü

5.1.1 Reaktör tasarımı

Çalışmanın en önemli safhası, reaktör kurmak olduğu için literatürden çok detaylı olarak tüm tasarımlar incelenmiştir. Her bir parçanın toz sentezindeki toz boyutu, toz morfolojisi verim üzerine etkisi tetkik edilmiştir.

Literatürde alev sprej pirolizi çalışmalarında temelde yöne bağlı olarak iki farklı sistem kullanılmaktadır. Bunlardan biri, dikey reaktör modeli iken diğeri yatay reaktör tipidir. Reaktörün yatay-dikey pozisyonuna göre, yatay reaktörlerin damlaların / parçacıkların boyut ayırımına izin verdiği tespit edilmiştir. Böylelikle yatay reaktörlerde, daha büyük ve daha küçük partikül fraksiyonlarının ayrılmasının sağlandığını belirlenmiştir [48]. Bu özelliğinden dolayı, reaktör tasarımına yatay pozisyon olacak şekilde çalışılmıştır.

Tasarıma etken birçok parametre bulunmakta olup, özellikle toz boyutu, saflık ve verim için tasarım parametreleri incelenmiştir. Bu proje, alev sprej pirolizi sistemi için herhangi bir hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) çalışması veya matematiksel hesaplama yapılmamıştır. Fakat, optimum sistem tasarımı için bununla ilgili literatür çalışmalarından faydalanılmıştır. Alev pirolizi prosesinin uygulanabilmesi için reaktördeki gerekli aşamalar şu şekildedir:

5.1.1.1 Besleme sistemi

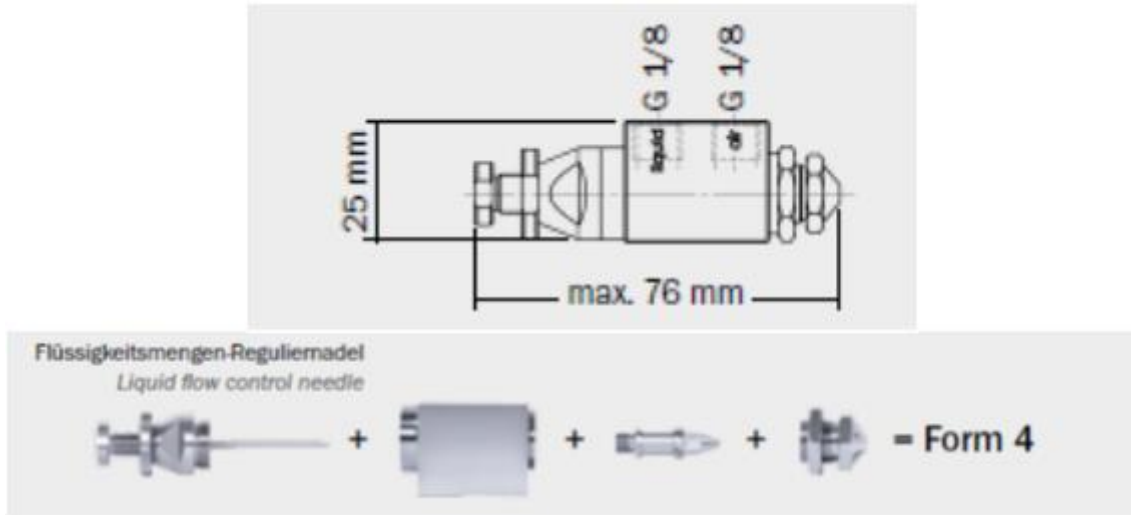
Besleme sistemi, kimyasalların ve proses için gerekli gazların nozula aktarılabilmesi için oluşturulan sistemdir. Başlangıç çözeltisi peristaltik pompa aracılığıyla “Schlick- Düsen, Gustav Schlick GmbH + Co, 970/4” marka nozula gönderilmektedir. Başlangıç çözeltisi nozül içinde gaz ile dağıtılarak, toz üretimi için gerekli olan damlacıklar elde edilmektedir.

Destek alevleri için kullanılan metan ve oksijen gazları, dağıtıcı gaz oksijen ve alev koruyucu gazları silindir çıkış basınçları her bir gaz için 2 bar olarak belirlenmiştir. Proses kontrolü ve güvenliğin sağlanması için check-valve, on-off vanalar, alev tutucular ve T bağlantıları yerleştirilmiştir. Sistemde oluşan alevlerin ortamla temasını kesmek ve kararlılığını korumak için kullanılan koruyucu gazın akış ayarını sağlamak için rotametre kullanılmıştır.

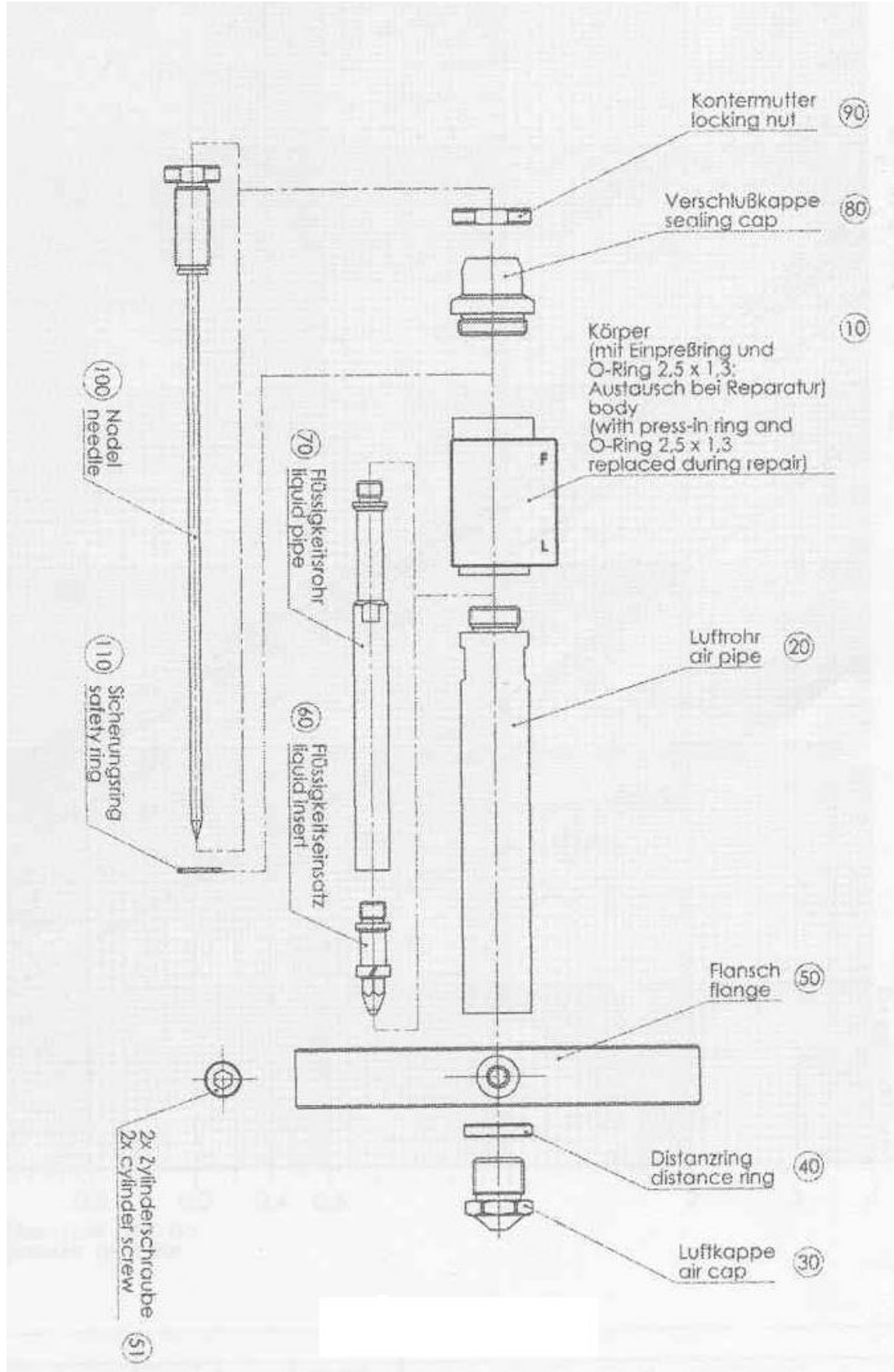
5.1.1.2 Yakıcı sistemi

Sistem temel olarak profil üzerinde hareketli bir kafa plakasından meydana gelmektedir. Merkezine Şekil 5.1’de gösterilen “Schlick- Düsen, Gustav Schlick GmbH + Co, 970/4” marka nozul yerleştirilmiştir. Bu marka ve model nozul seçilmesinin nedeni; dağıtıcı gaz geçiş hızı, sprej açısı ve destek alevleri içine besleme yüksekliği gibi parametreleri nozzle çıkış ucunda bulunan yükseltici halka (distance ring) aracılığıyla ayarlayabilme özelliğinin bulunmasıdır.

Nozul sisteminin teknik resmi Şekil 5.2’de gösterilmektedir. Başlangıç çözeltisi (Yakıt sıvısı) nozul merkezindeki iç kapiler borudan beslenirken, dağıtıcı oksijen ise kapiler boru etrafındaki anulustan geçmektedir. Nozulda sıvı ve dağıtıcı gazın geçtiği iki giriş bulunmaktadır. Merkez nozulun etrafında merkez nozuldan geçen dağıtılmış kimyasalı tutuşturmak için gereken metan ve oksijen gazlarından oluşan destek alevi bulunmaktadır [49].



Şekil 5.1. Schlick- Düsen, Gustav Schlick GmbH + Co, 970/4



Şekil 5.2. Nozul teknik resmi [49]

Yanan yakıtın yanma odası içerisinde kararlı kalmasını ve sentezlenen tozların ani soğutulmasını sağlayan perdeleyici gaz olarak, azot kullanılması planlanmaktadır. Kafa plakası hareketli olarak tasarlanan bu sistem ile istenildiği zaman yakıcı platformdan çıkartılabilmekte, alev boyutunun toza etkisi incelenebilmekte ve boşluk aralığı verilerek hava girişi sağlanabilmektedir. Hava girişi, kafa plakasına daha fazla hava girmesini sağlayarak, yakma gazlarının soğumasına ve cihaz boyunca akış hızlarında bir derece kontrol sağlamaktadır [33]. Ayrıca, Kapalı alev, tipik olarak, aynı tepkime akışı ve bileşimi altında açık alevlerden çok daha büyük partiküller üretmektedir. Kapalı olarak muhafaza edilmesi havaya alev girmesini önlemekte ve radyasyon ve konveksiyon ile ısı kayıplarını azaltıp parçacık koagülasyonunu ve birleşmeyi kolaylaştırmaktadır [50].

Kuvars tüp çap ve uzunlukları da önemli bir parametre olup, yine literatür çalışmaları ile belirlenmiştir. Optimum sistemin eldesi için gerekli geometrik çözümlerle ilgili olarak, literatürdeki CFD çalışmaları incelenmiştir. Daha sonra yapılması planlanan toz kaplama çalışmalarına istinaden, Buesser ve Pratsinis'in yaptığı çalışmada, reaktör uzunluğu arttıkça, kaplama veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca reaktör uzunluğunun artması, kaplama kalınlığının ve kaplı partikül boyutunun da artmasına yardımcı olmaktadır [24]. Bu sebeple, kaplama öncesi ve sonrası yerleştirilen kuvars tüpler 40 ve 50 cm olması gerektiği düşünülmüştür. Yine daha sonraki çalışmaların planlanması adına, kuvar tüp çapı için uygun ölçünün tespit edilme çalışmaları yapılmıştır. Teleki ve ark. [51], alev pirolizi reaktörü içinde aerosol akışı gerçekleşirken kaplama sistemleri için büyük bir öneme sahip olduğunu belirtmiştir. Bu yüzden, reaktörün laboratuvar ölçekli yerine pilot ölçekli çalışmalar için düşünüyor olması nedeniyle kuvars tüp çapı 10 cm olarak belirlenmiştir.

5.1.1.3 Toz toplama sistemi

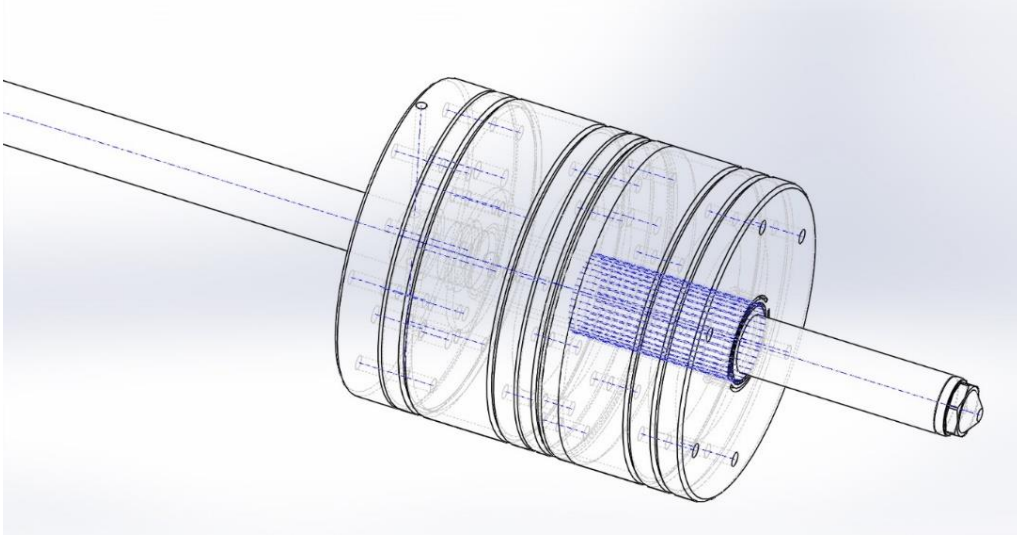
Toz toplama sistemi olarak, tasarım hesaplamaları yapılan elektrostatik çöktürücüden maliyetlerinden dolayı vazgeçilmiştir. Bunun yerine toz toplama amaçlı torba filtre düşünülmüştür. İkinci kuvars tüp çıkışından vakum aracılığıyla toplama sistemine yönlendirilecek olan tasarım, cam mikrofiber filtre ile tozların tutulması sağlanması planlanmıştır. Fakat, çalışmalar içinde bu planlamalar gerçekleştirilememiştir. Kuvars tüplerin sonuna refrakter malzemesi ile kapatılarak, sentezlenen tozlar kuvar tüpler üzerinden elde edilmiştir.

5.1.2 Cihaz kurulumu

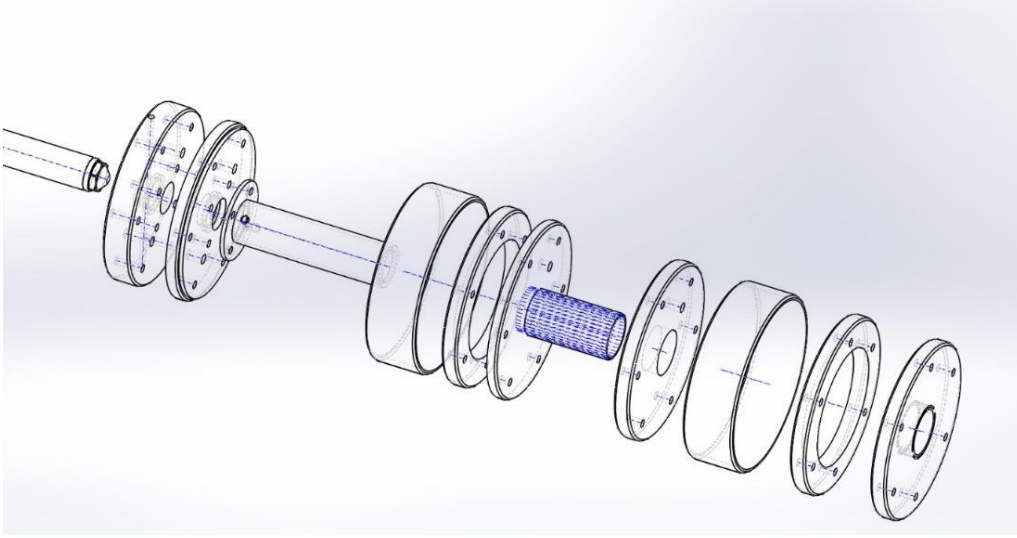
Literatür ve yapılan toplantılar sonucunda verimi yüksek, büyük miktarlarda tozlar üretebilen, ve uygun kaplamaların yapılabilirdiği bir reaktör tasarımı yapılmaya çalışılmıştır. Belirlenen ölçütler doğrultusunda, istenilen özelliklere sahip “Schlick-Düsen, Gustav Schlick GmbH + Co, 970/4” marka nozul temin edilmiştir. Cihaz kurulumu için gerekli olan söz konusu proses koşullara dayanıklı 304, 310, 316 paslanmaz çelik malzemeler tedarik edilip, işlenmeleri sağlanmıştır. Kafa plakasının 3 Boyutlu görüntüsü Şekil 5.3’te olup, parçalarına ayrılmış hali Şekil 5.4’te gösterilmektedir. Kafa plakası, quartz tüp içinde hareket ederek alev boyutu ve kaplama alanı ile arasındaki uzaklığı iyi bir şekilde kontrol edilmesi için silindirik görünüme sahiptir. Böylelikle, toz boyutu ve daha sonra düşünülen kaplama kontrolü uygun bir şekilde sağlanabilecektir. Parçaların ayrılmış görünümünde soldan sağa doğru ilk hazne metan-oksijen destek alevi için sağlanırken, ikinci hazne perdeleyici gaz olan azot için oluşturulmuştur.

Reaktör kullanılan gazları sıralamak gerekirse; başlangıç kimyasalını dağıtabilmek için dağıtıcı oksijen gaz, destek alevi bileşenleri oksijen ve metan gazı, ve perdeleyici gaz olarak azot kullanılmaktadır. Gazlar için gerekli olan kütle akış ölçerler mümkün olduğunca yüksek debi özelliklerine sahip olanlardan temin edilmiştir. Örneğin, başlangıç kimyasal ve dağıtıcı gaz oranları akış hızlarını sabit oranlarda artırarak daha yüksek miktarlarda toz üretimin sağlamasıdır. Eğer dağıtıcı gaz akışı sabit tutulup, başlangıç kimyasal hızı artırılırsa ise tozun partikül boyutu büyüdüğü belirlenmiştir [52]. Bu nedenle de yüksek debilerin gönderilebildiği peristaltik pompa bağlantısı yapılmıştır. Alev boyutu, hava girişi gibi etkilerin incelenebilmesi için kafa plakası, profil üzerinde ve kuvars tüp içinde hareket edebilme özelliğine sahiptir.

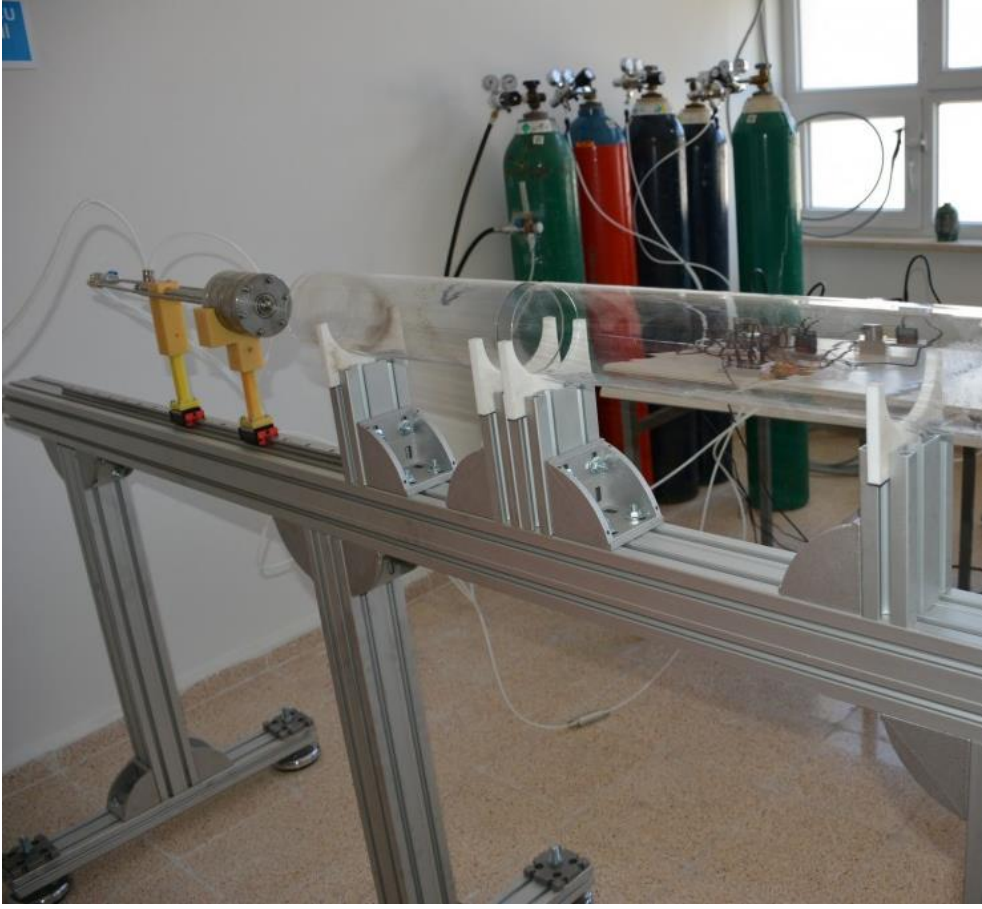
Daha sonraki çalışmalarda da kullanılmak üzere 40 ve 50 cm uzunluğundaki kuvar tüpler temin edilmiştir. Tüp çapları kesit alandan geçen akış hızını değiştirdiğinden dolayı, sistemin toz elde verimini artırmak için 10 cm çapa sahip kuvars tüpler kullanılmıştır.



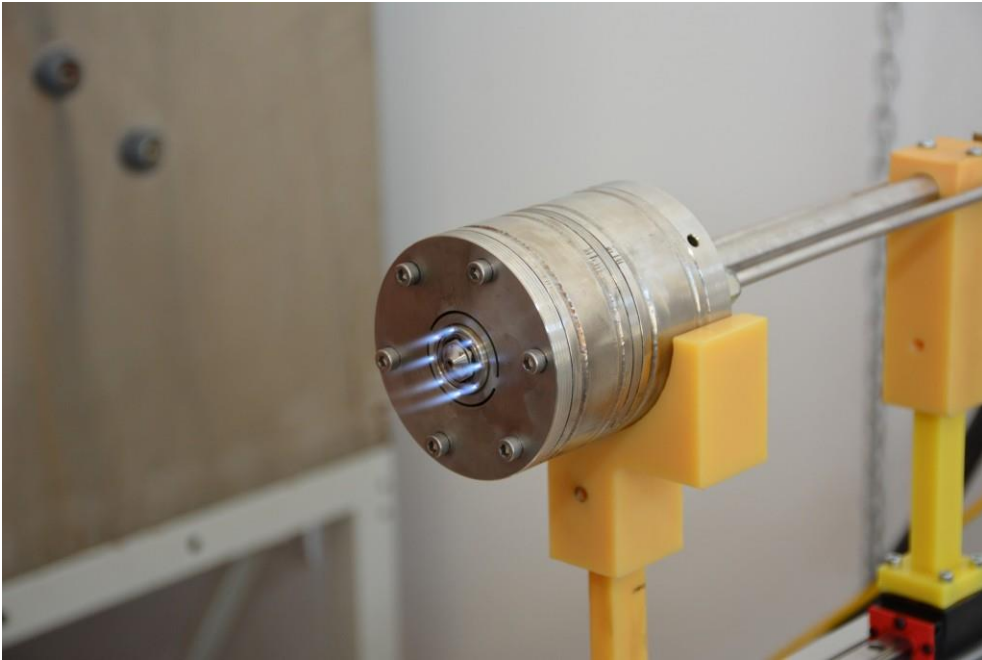
Şekil 5.3. Kafa plakasının 3 boyutlu teknik resmi



Şekil 5.4. Kafa plakasının parçalarına ayrılmış 3 boyutlu teknik resmi



Görsel 5.1. Alev pirolizi reaktörü



Görsel 5.2. Alev pirolizi reaktörünün kafa plakası

5.2 Başlangıç Kimyasalı Seçimi

Sentezlenecek tozun üretimi ekonomik açıdan da uygun olması gerekmektedir. Spinel oluşturmak için literatürde çeşitli Mg ve Al kaynakları kullanılmıştır. Tablo’da literatürde alev pirolizi yöntemi için kullanılan Mg ve Al kaynaklarının bir listesi verilmiştir. Bu liste incelenecek olursa, Al ve Mg metal katyonlarının oksit ve hidroksit kaynaklarının ekonomik olarak daha uygun bir seçenek olarak bulunmaktadır.

Tablo 5.1. Alev pirolizi sistemlerin kullanılan Mg ve Al metal katyonları

Element	Metal Katyon Kaynağı	Çözücü	Reference
Mg	Magnesium 2-ethylhexanoate	2-Ethylhexanoic acid	[53]
	Magnesium acetylacetonate	Tetrahydrofuran–ethanol	[54]
	Magnesium pentanedionato	Tetrahydrofuran–ethanol	[55]
	Magnesium acetate	Methanol	[56]
	Magnesium acetate	Ethanol	[57]
	Magnesium acetate tetrahydrate	Methanol/Water	[58]
	Magnesium acetate tetrahydrate	Ethanol	[58]
	Mg(II) acetylacetonate	Methane/acetic acid	[59]
	Magnesium ethoxide	Methanol/acetic acid	[60]
Al	Alumatrane	Ethanol	[61]
			[62]
			[63]
			[64]
			[65]
		Ethanol–tetrahydrofuran	[56]
			[54]
		Ethanol- tetrahydrofuran	[58]
		Methanol, butanol	[66]
	Aluminium 2-ethylhexanoate	2-Ethylhexanoate–toluen	[67]
		Acetic acid anhydride–2-ethylhexanoic acid	[59]

Tablo 5.1. (Devam) Alev pirolizi sistemlerin kullanılan Mg ve Al metal katyonları

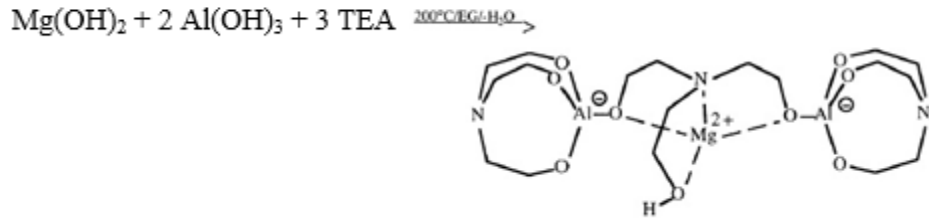
		Tetrahydrofuran	[68]
	Aluminium acetylacetonate	Ethanol–benzene	[69], [70]
		Ethanol–tetrahydrofuran	[56]
		Methanol–acetic acid	[71]
			[72]
			[73]
		Methanol/Acetic acid	[59]
		Toluen	[74]
	Aluminium chloride	Tetrahydrofuran–ethanol	[56]
	Aluminium sec-butoxide	Butanol–2-propanol	[75]
		Diethylene glycol monobutyl ether/acetic anhydride	[76], [77]
		Xylene	[78]
			[79], [80]
			[73]
			[81], [82]
		Toluen-acetic acid- 2- ethylhexanoic acid	[83]
		Xylene–acetonitrile	[84]
	Aluminium isopropoxide	Isopropanol, Xylene– ethylacetate	[85]
	Aluminium nitrate nonahydrate	2-propanol–methanol	[75]
		Deionised water - kerosene–surfactant (hexa(2- hydroxy-1,3- propylene glycol) diricinoleate	[75]
		Ethanol, butanol	[58]
		Isopropanol	[86], [87]
		Tetrahydrofuran–ethanol	[56]

Tablo 5.1. (Devam) Alev pirolizi sistemlerin kullanılan Mg ve Al metal katyonları

		Methanol/water	[88]
		Ethanol	[89]
	Lithium–sodium– alumatrane–glycolate	Ethanol	[90]
	Magna-alumatrane glycolate	Ethanol	[43]
	Al ₂ O ₃ (predominantly sigma, gamma, thetaphase)	Ethanol	[91]

5.3 Alumatran Sentezi

Bu çalışmada Bickmore ve ark. [43] kullandığı alumatran malzemesi sentezleme çalışmaları yapılmıştır. Alumatran model sisteminde metal katyonu sağlamak üzere Mg(OH)₂ ve Al(OH)₃.xH₂O kullanılmıştır. Bu metal katyon kaynaklarının seçilmesinin nedeni, daha ekonomik bir seçenek olmasıdır. Buna göre, stokiyometrik spinel oluşturacak miktarlarda Mg(OH)₂ ve Al(OH)₃.xH₂O kullanarak etilen glikol sisteminde bir süspansiyon hazırlanmış ve bu süspansiyon 200 °C sıcaklıkta trietanolamin (TEA) ile azot gazı ortamında reaksiyona sokulmuştur. Tepkime gerçekleştikten sonra elde edilen yarı mamül, etanol ile birlikte vizkozitesi düşürüldükten sonra, reaktöre beslenilecek olan başlangıç kimyasalı elde edilmiştir.



Şekil 5.5. Mg-spinel başlangıç kimyasalı (Alumatran) yapısı

5.4 MgAl₂O₄ Spinel Tozlarının Sentezi

Detayları 5.3'te anlatılan Alumatran malzemesinin sentezi gerçekleştirildikten sonra, malzeme içindeki Mg ve Al metal katyonlarının toplamı esas alınarak molarite (M) cinsinden başlangıç kimyasalları elde edilmiştir. Deneylerde derişim standart olarak 0,96 M'ye ayarlanmıştır. Çalışmaların gerçekleştirilmesi amacıyla, Tablo 5.2'de gösterilen parametre ve değişkenler reaktör üzerinde uygulanmıştır. Deneylerde regülatörler 2 bar basınç altında sabitlenmiştir. Destek alevi için gerekli olan metan gazı 2 L/dk, Oksijen gazı 4,5 L/dk olarak ayarlanmıştır. Dağıtıcı oksijen gazı ise standart deneylerde 6 L/dk olarak belirlenmiştir. 10 L/dk debideki azot gazı perdeleyici gaz olarak kullanılmıştır.

Tablo 5.2. Çalışmalarda kullanılan deney tasarımı

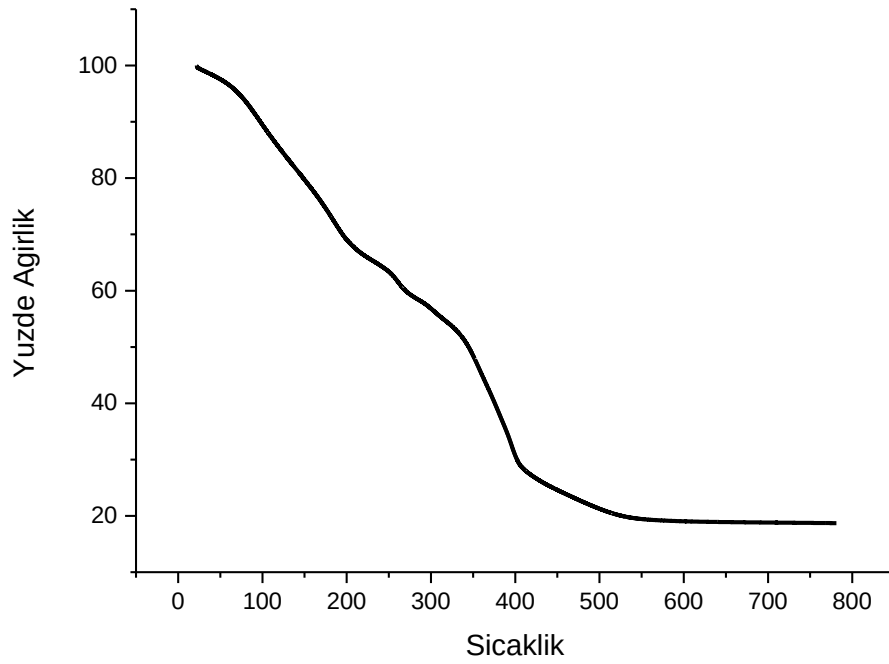
Parametreler	Birim	Kodları	Değişkenler		
Dağıtıcı Oksijen	L/dk	A1D	6	9	12
Başlangıç kimyasalının akış hızı	L/dk	A1P	4	6	8
Entalpi	-	A1E	Etanol	Etanol + Tetrahidrofuran	Etanol + Ksilen
Derişim	M	A1C	0,48	0,96	1,44

6. BULGULAR

6.1 Alumatran sisteminin karakterizasyonu

6.1.1 TGA sonuçları

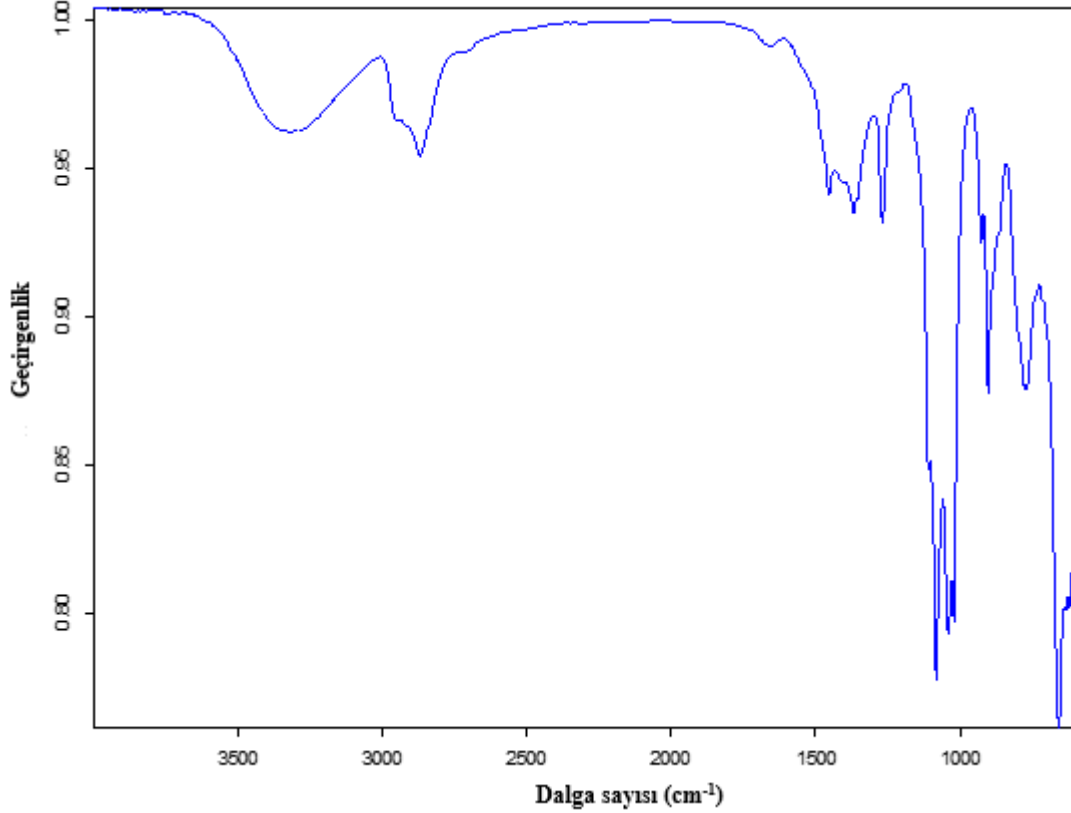
Sentezlenen alumatran için 800 °C'ye kadar 10 °C/dk hızla hava ortamında yapılan TGA analizinin sonucu Şekil 6.1'de verilmiştir. İlk 200 °C'de reaksiyona girmeyen girenler veya reaksiyon sonucu oluşan suyun gideriminden kaynaklanmaktadır. 200-350 °C arasında alumatranın dekompozisyonunun başladığı görülmektedir. 300 °C üstü sıcaklıklarda ise, malzemedeki kalıntı karbonların yanmaya başladığı söylenebilmektedir.



Şekil 6.1. Alumatran'ın TGA grafiği

6.1.2 FTIR sonuçları

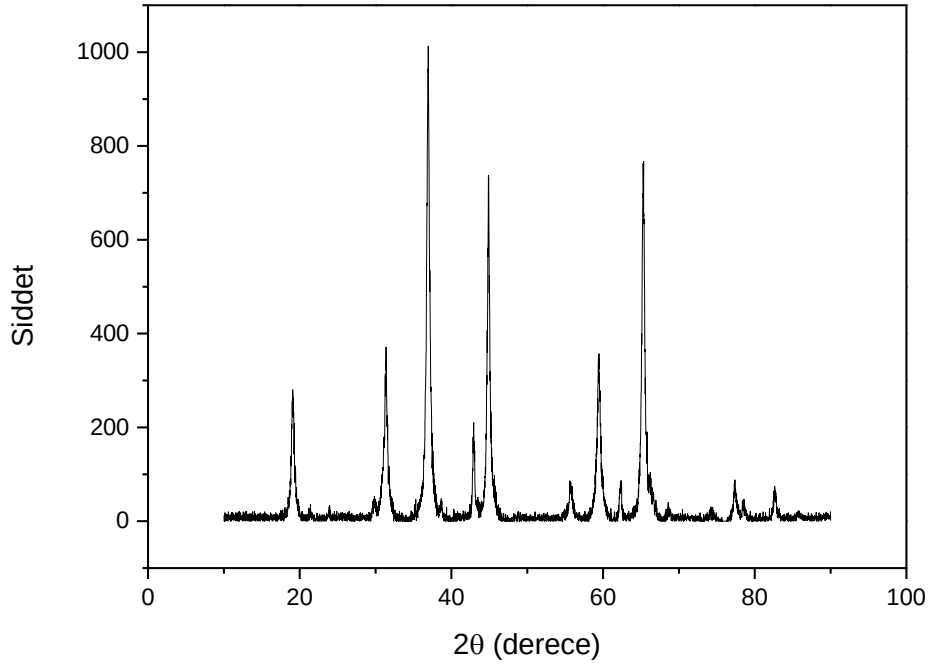
Üretilen yarı mamül Alumatran için FT-IR sonuçları Şekil 6.2’de verilmiştir. Literatürde ile de kısmi tutarlık göstermektedir. Örneğin; 725 cm^{-1} bandı Mg-O bağ yapısını vermektedir [54], [92].



Şekil 6.2. Alumatran’ın FT-IR grafiği

6.1.3 Fırın pirolizi sonuçları

Hazırlanan alumatran, fırında $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ tepe sıcaklığında 2 saat boyunca piroliz edilmiştir. Piroliz sonrası oluşan tozun XRD analizi yapılmıştır (Şekil 6.3). Şekilde görüldüğü üzere spinel fazı belirlenmiştir. Spinelin yanı sıra MgO fazı da elde edilmiştir. Bunun nedeninin, kullanılan $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ’nun içindeki bağlı suyun miktarının tam olarak belirlenememesinden kaynaklanmaktadır. $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ tepe sıcaklığında minimum 2 saat boyunca yapılan kalsinasyon çalışmalarında Tablo 6.1’deki sonuçlar elde edilmiştir. Görüldüğü üzere, farklı kalsinasyon denemeleri sonucunda farklı kalsinasyon yüzdeleri tespit edilmiştir. Bu yüzden, $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ için kalsinasyon yüzdesi olarak bütün deneylerde %65 olarak esas alınmıştır.



Şekil 6.3. Fırın pirolizi XRD grafiği

Tablo 6.1. Kalsinasyon denemelerine göre kalsinasyonun yüzde sonuçları

Kalsinasyon Denemeleri	Yüzde dönüşüm
1	%68
2	%65
3	%62

6.2 Alev Pirolizi ile üretilen tozların karakterizasyonu

Tozların faz analizleri X-Işını Difraktometre (XRD) cihazı aracılığıyla yapılmıştır. Partikül morfolojileri için ise, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Tozların ortalama boyutları XRD analizleri ve Scherrer (Eş. 6.1) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Scherrer yönteminin kullanılacak olmasının sebebi Scherrer yönteminin 100 nm altı boyutlar için uygun olmasıdır.

$$t = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6.1)$$

T = kristal boyutu,

λ = dalga boyu (1,54056 Å),

β = FWHM

θ = Bragg açısı

Deneylede ölçülen yarı yükseklikteki pik genişlemesinden, cihazdan kaynaklanan pik genişlemesi çıkartıldığında gerekli olan FWHM değeri bulunmaktadır (Eş 6.2). Scherrer eşitliği için yapılan hesaplamalarda standart olarak silisyum kullanılmıştır.

$$\beta = (\beta^2_{\text{ölçülen değer}} - \beta^2_{\text{cihaz}})^{1/2}. \quad (6.2)$$

6.2.1 Dağıtıcı gazın partikül boyutuna etkisi

Dağıtıcı gazın toz boyutuna etkisini incelemek için dağıtıcı olarak kullanılan oksijen gazı 3-12 L/dk akış hızları arasında çalışılmıştır. Artan dağıtıcı gazı debisi, sprey içindeki sıvı damlacıklarının çapının küçülmesine neden olmaktadır. Bu olay aşağıdaki empirik formüle göre de açıkça görülmektedir [87].

$$D_s = \frac{585}{U_G} \left(\frac{\sigma}{\rho L} \right)^{0,5} + 597 \left[\frac{\mu_L}{(\sigma \rho L)^{0,5}} \right]^{0,45} \left[1000 \frac{Q_L}{Q_G} \right]^{1,5} \quad (6.3)$$

D_s = Damlacık çapı

σ = sıvı yüzey gerilimi (dyne/cm)

ρL = sıvı yoğunluğu (g/cm³)

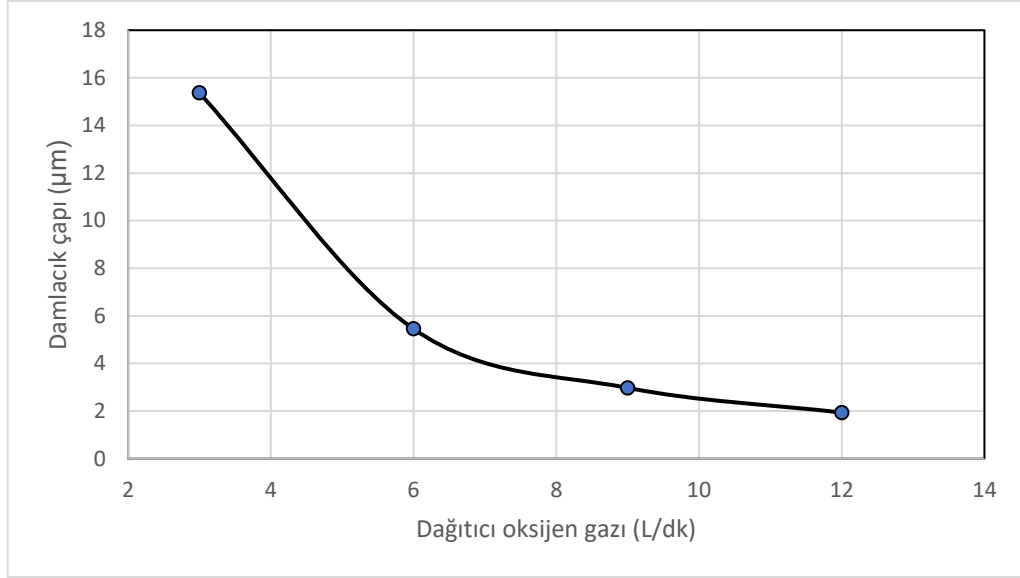
μ_L = sıvı viskozitesi (poise)

Q_L = hacimsel sıvı akış hızı (cm³/s)

Q_G = hacimsel gaz akış hızı (cm³/s)

U_G = sıvı ve gaz arasındaki göreceli hız (cm/s)

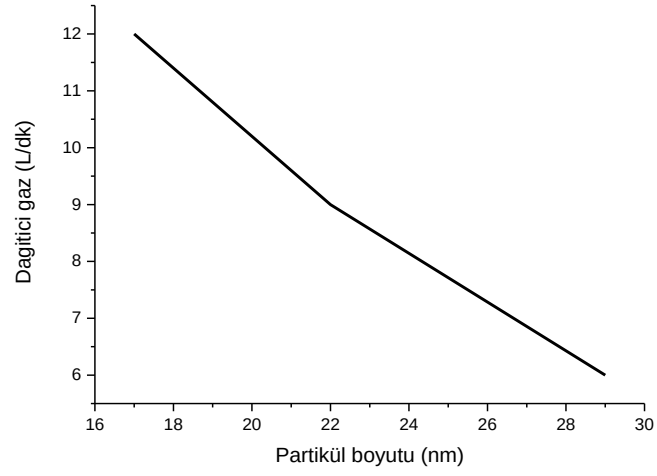
Deneysel olarak çalışılan aralığın damlacık çapları teorik olarak hesaplandığında, Şekil 6.4'teki grafiği vermektedir. Görüldüğü üzere, artan gaz debisiyle, damlacık çapı düşmektedir.



Şekil 6.4. Dağıtıcı gazına göre damlacık çapı grafiği

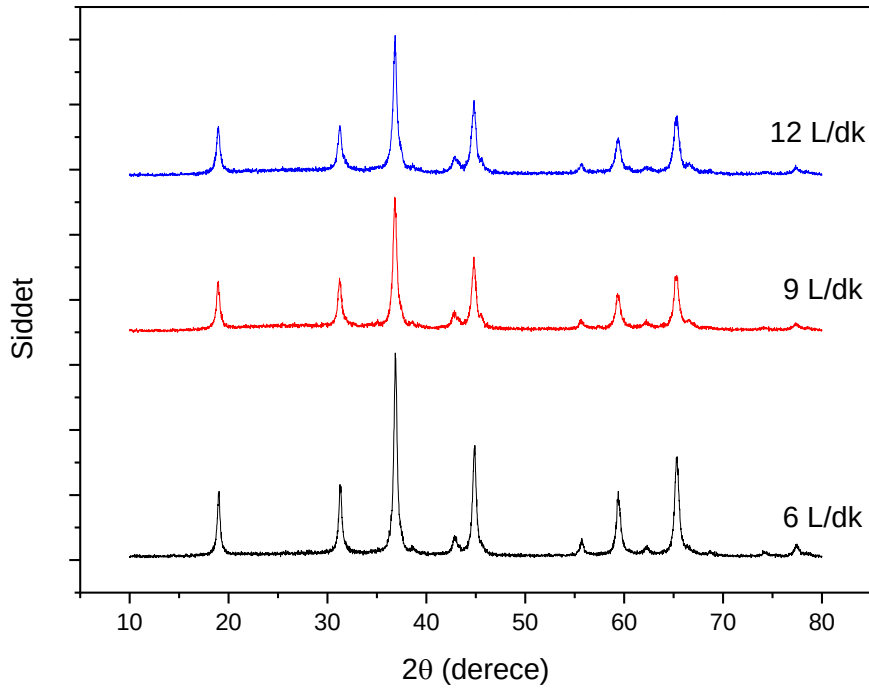
Damlacık çapının küçülmesinden dolayı, alev içindeki buharlaşma daha hızlı meydana gelmektedir ve reaksiyon hızı, kütle transferine nazaran çok daha hızlı olduğundan, yanma anında gerçekleşip daha kısa mesafede tamamlanmaktadır. Böylelikle, oksijen gazı debisi arttıkça, daha küçük boyutlarda aerosolların meydana gelip, küçük boyutlu tozların üretimine olanak sağlamaktadır.

Ayrıca, artan dağıtıcı oksijen debisiyle, alev boyunun düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin, fazla verilen oksijen miktarının yanma süreci yerine söndürme işlevi yerine getirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 6.5'te deneysel olarak elde edilen partikül boyutu-dağıtıcı gaz arasındaki ilişkinin grafiği verilmiştir. Dağıtıcı gaz debisi arttıkça partikül boyutunun düştüğü bulguları deneysel olarak elde edilmiştir. Tasarlanan reaktör için partikülü tercih edilen boyutlara büyütebilmek için kullanılması gereken dağıtıcı oksijen debisinin optimum olarak 6 L/dk olması gerektiği belirlenmiştir. Daha büyük oksijen debilerinde partikül boyutlar ciddi bir şekilde düşerken, daha küçük oksijen debilerinde (3-4 L/dk), oksijen gazının standart olarak belirlenen başlangıç kimyasalı debisini aerosol haline getiremediği, toz üretiminde problemlere yol açtığı tespit edilmiştir.



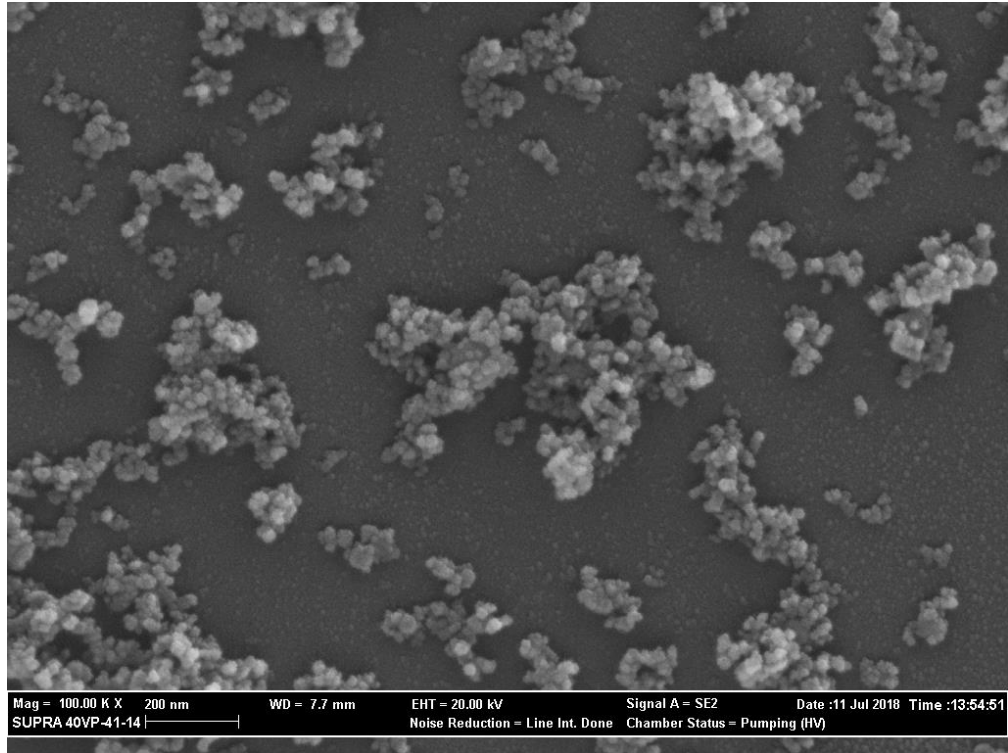
Şekil 6.5. Dağıtıcı gaz-partikül boyutu ilişkisi grafiği

Şekil 6.6'da XRD analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre, ana faz olarak spinel elde edilmiştir. Spinel fazının dışında MgO fazı da tespit edilmiştir.

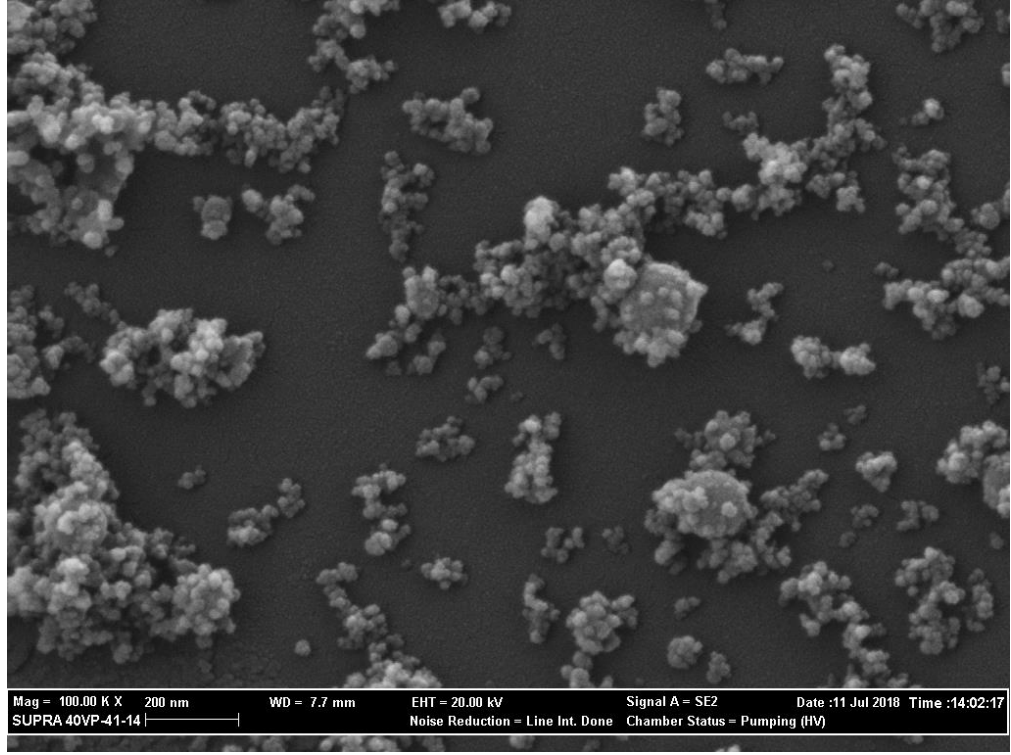


Şekil 6.6. Farklı dağıtıcı debilerinde üretilen tozların XRD grafiği

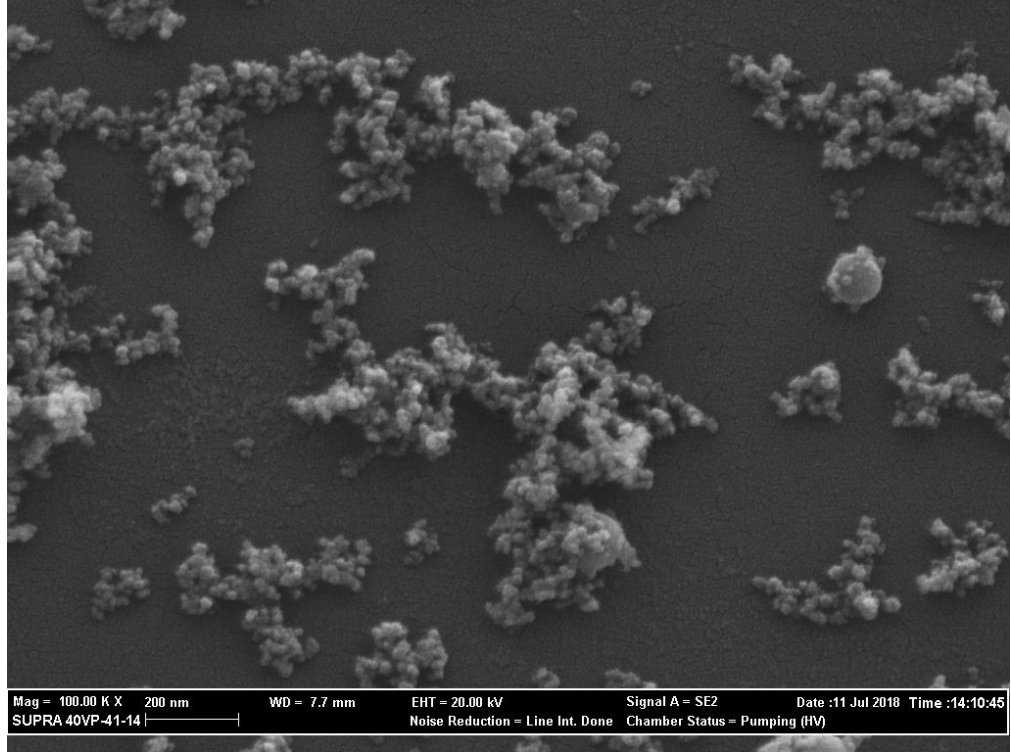
Şekil 6.7, 6.8, 6.9’da farklı dağıtıcı gaz debilerindeki partiküllerin 20 kV’da 100.000 büyütmedeki görüntüleri verilmiştir. 3 farklı debide de tozların morfolojisinin küresel olarak sentezlendiği görülmüştür. Numuneler, etanolde dağıtılıp, pastör pipeti ile stab üzerine damlatılıp kurutma prosedürü ile hazırlanmıştır. Numunelerde, nano ölçekli tozların aglomerasyonu ve alev pirolizi sentezi sırasında alev içinde oluşan agregasyonların olduğu görülmüştür.



Şekil 6.7. 6 L/dk’lık dağıtıcı gaz debisinde üretilen partiküller



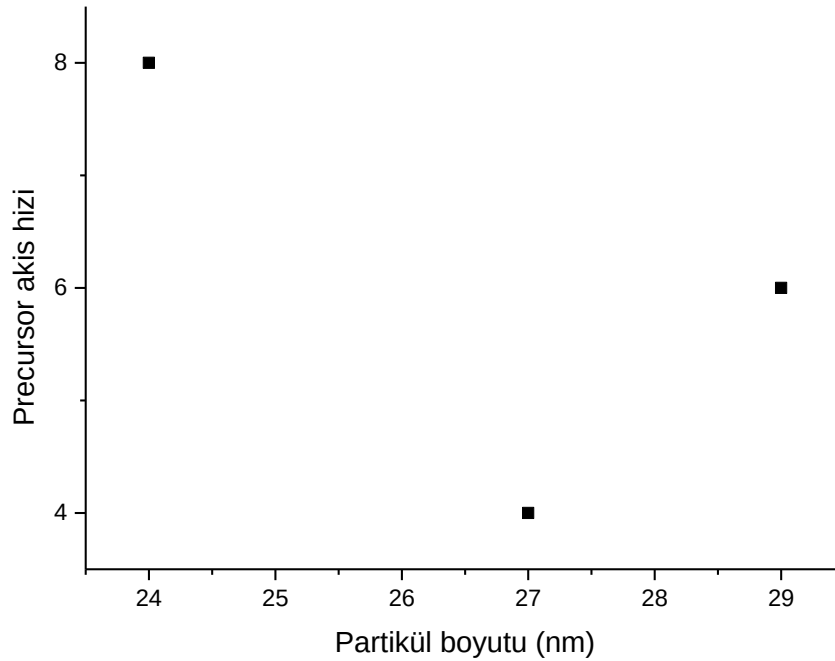
Şekil 6.8. 9 L/dk'lık dağıtıcı gaz debisinde üretilen partiküller



Şekil 6.9. 12 L/dk'lık dağıtıcı gaz debisinde üretilen partiküller

6.2.2 Başlangıç kimyasalı debisinin partikül boyutuna etkisi

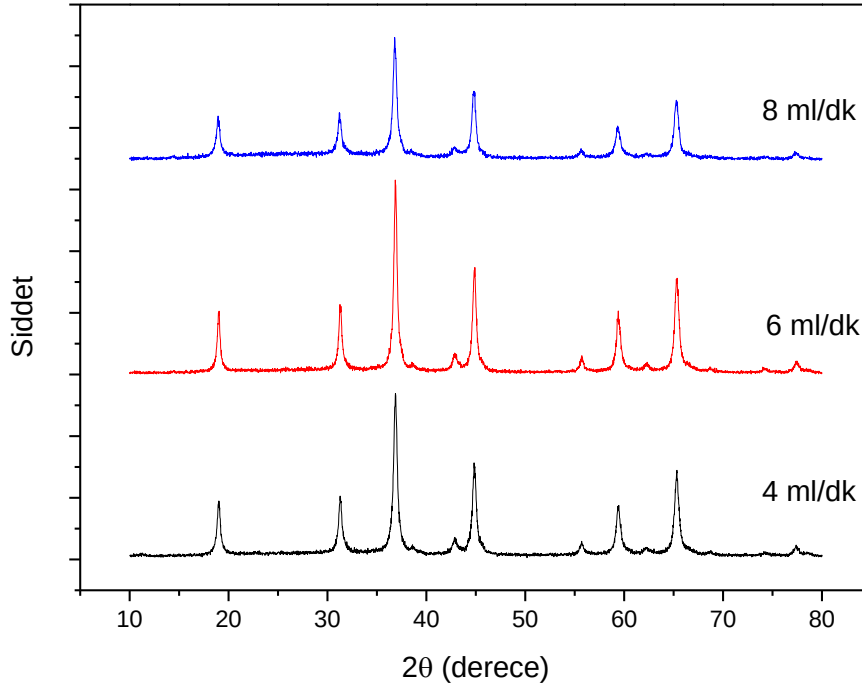
Başlangıç kimyasalı debisinin partikül boyutuna etkisini gözlemlemek amacıyla, 4-12 ml/dk akış hızları arasında çalışılmıştır. Başlangıç kimyasalı akış hızı 4 ml/dk'dan 6 ml/dk'ya çıkarıldığında, gözle görülür bir şekilde alev boyutunun arttırdığı gözlemlenmiştir. Böylelikle, Şekil 6.8'deki gösterildiği üzere, alev boyutunu arttıran etki sayesinde gönderilen aerosolün alevde kalma süresi artarak tozun boyutunu 27 nm'den 29 nm'ye arttırdığı belirlenmiştir. Başlangıç kimyasalı akış hızı 8 ml/dk'ya çıkarıldığında ise, toz boyutunun küçüldüğü görülmüştür. Bunun nedeninin, nozul içinde dağıtma problemlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü 6 ml/dk'dan 8 ml/dk'ya geçildiğinde alev boyutunda bir düşüş gözlemlenmektedir. Fakat 10 ml/dk ve üstü akışlarda gözle görülür bir biçimde, nozuldan oksijen ile aerosol haline gelmeden sıvı bir şekilde atılarak, partikül oluşumuna engel olduğu tespit edilmiştir.



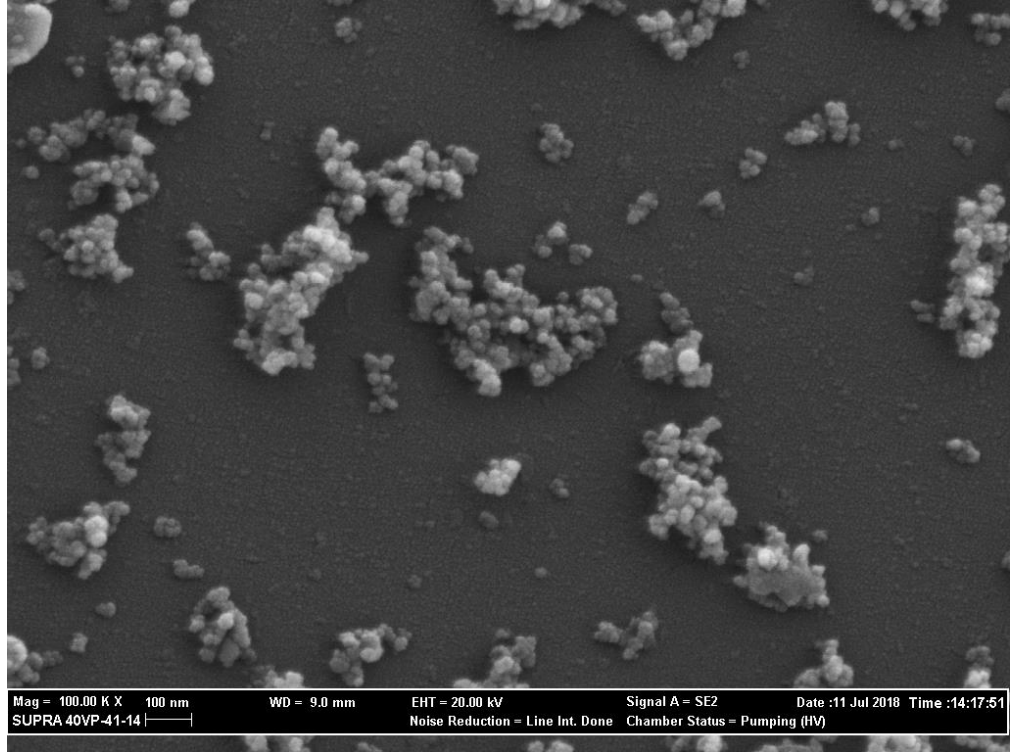
Şekil 6.10. Başlangıç kimyasalı akış hızı- partikül boyutu ilişkisi grafiği

Şekil 6.11’de farklı başlangıç debilerinde gerçekleştirilen deneylerin XRD analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre, ana faz olarak spinel elde edilmiştir. Spinel fazının dışında MgO fazı da tespit edilmiştir.

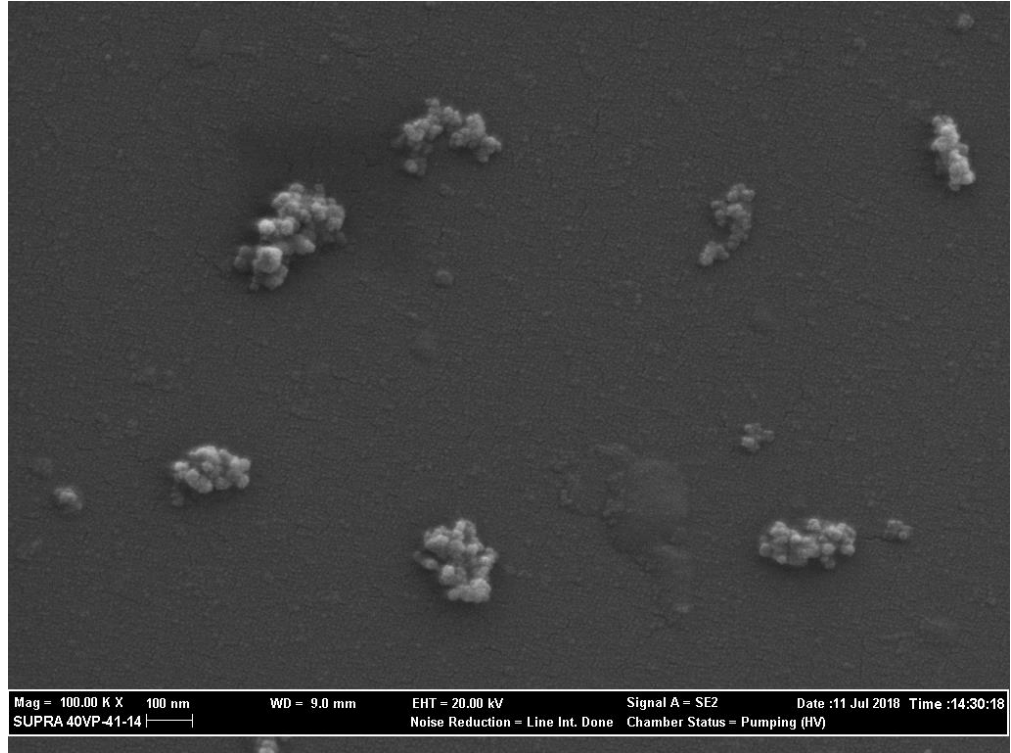
Şekil 6.12, 6.13, 6.14’te farklı başlangıç kimyasal debilerinde üretilen partiküllerin 20 kV’da 100.000 büyütmedeki görüntüleri verilmiştir. 3 farklı debide de tozların morfolojisinin küresel olarak sentezlendiği görülmüştür. Numuneler, etanolde dağıtılıp, pastör pipeti ile stab üzerine damlatılıp kurutma prosedürü ile hazırlanmıştır. Numunelerde, çeşitli nano ölçekli tozların aglomerasyonu ve alev pirolizi sentezi sırasında alev içinde oluşan agregasyonların olduğu görülmüştür.



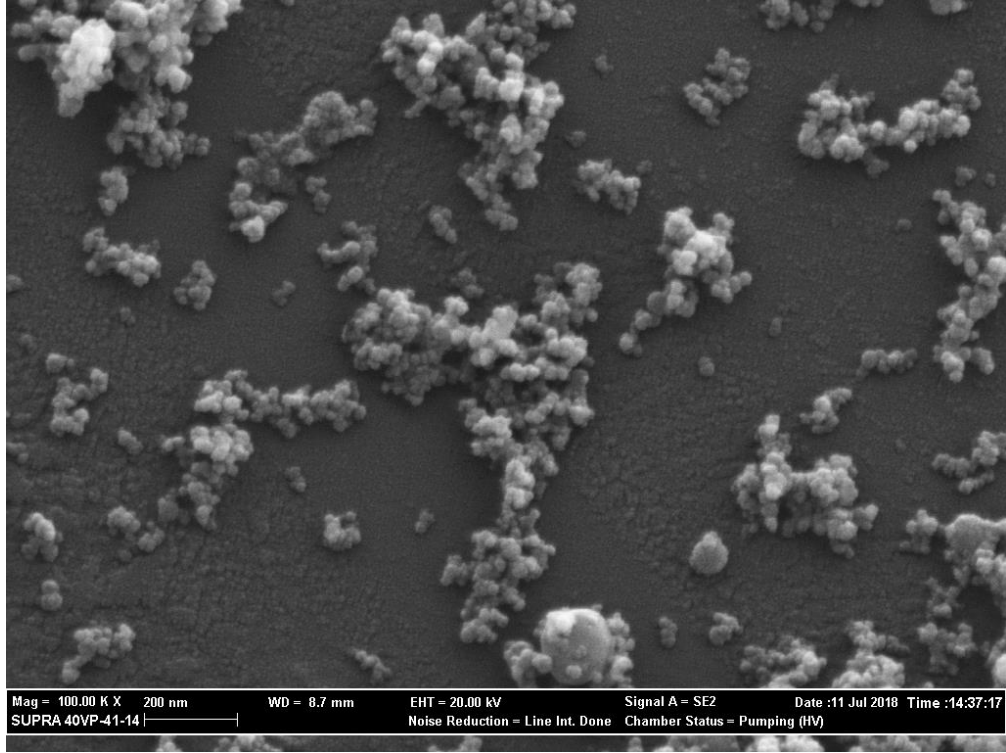
Şekil 6.11. Farklı başlangıç kimyasal debilerinde üretilen tozların XRD grafiği



Şekil 6.12. 4 ml/dk'lık başlangıç kimyasal debisinde üretilen partiküller



Şekil 6.13. 6 ml/dk'lık başlangıç kimyasal debisinde üretilen partiküller



Şekil 6.14. 8 ml/dk'lık başlangıç kimyasalı debisinde üretilen partiküller

6.2.3 Derişimin partikül boyutuna etkisi

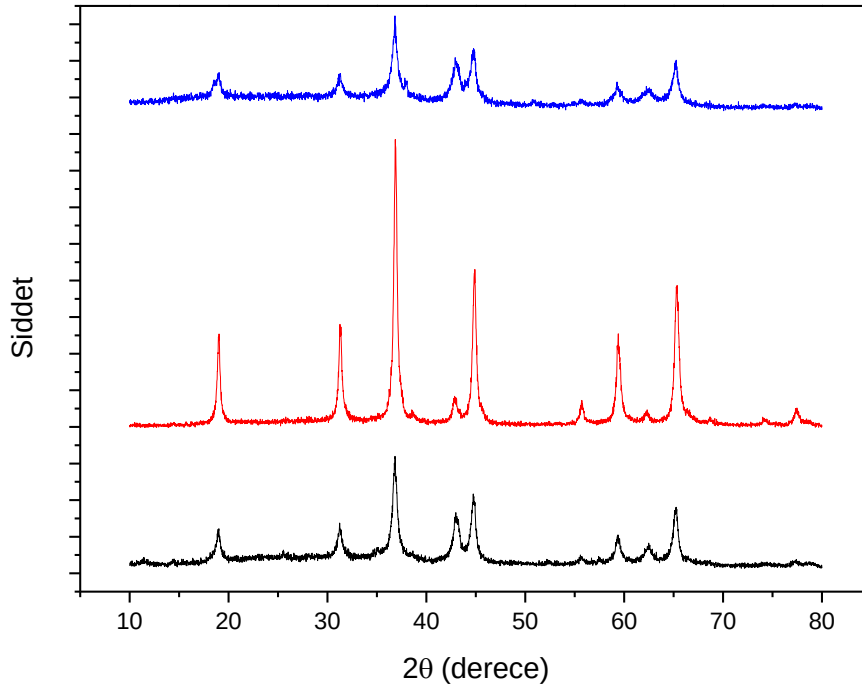
Derişimin partikül boyutuna etkisi incelendiğinde, herhangi bir ilişki tespit edilememiştir. Tablo 6.2'de de gösterildiği üzere, 0,48 M derişiminde nihai partikül boyutu 21 nm elde edilirken, 0,96 M'da 29 nm, 1,44 M'de ise 16 nm olarak tayin edilmiştir. Literatürde konsantrasyon arttıkça, partikül boyutunun arttığı söylenmektedir [57], [93], [94]. Bunun nedeninin, belirli bir süre içinde alev içinde partiküllerin konsantrasyonunda artarak, daha sık bir şekilde ortamda çarpışıp sinterlenmesinden kaynaklanmaktadır [95]. Derişim-partikül boyutu arasında tespit edilemeyen ilişkinin nedenleri; hazırlanan viskoz başlangıç kimyasalının seyreltilmesi sırasında yaşanan homojenlik problemleri, nozuldaki tıkanma problemleri, ve nozul basınç ayarının son kullanımlarda değişkenlikler göstermesidir.

Tablo 6.2. Derişim-Partikül boyutu tablosu

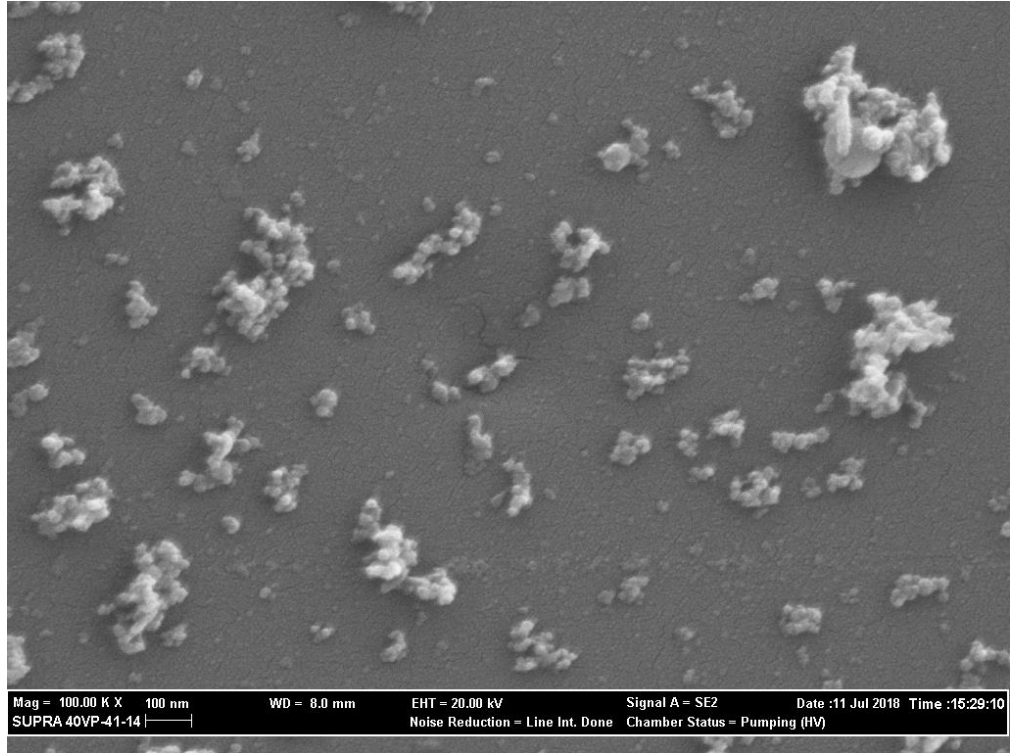
Derişim (M)	Partikül boyutu (nm)
0,48	21
0,96	29
1,44	16

Şekil 6.15’te farklı derişimlerde gerçekleştirilen deneylerin XRD analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre, ana faz olarak spinel elde edilmiştir. Spinel fazının dışında MgO fazı da tespit edilmiştir.

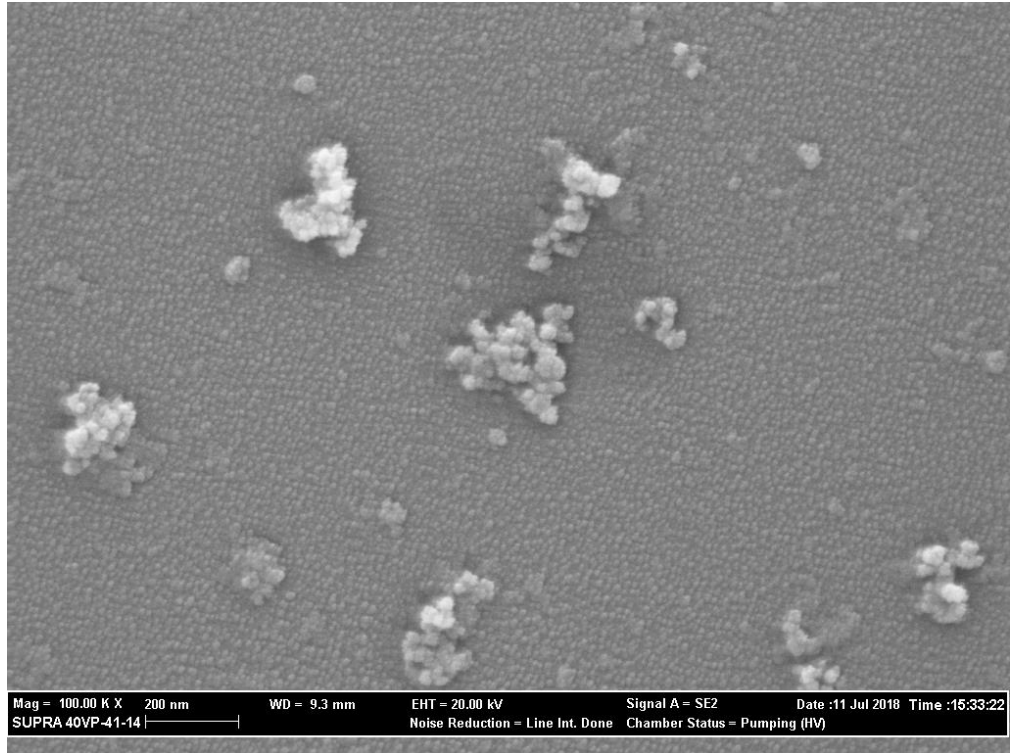
Şekil 6.16, 6.17’de farklı derişimlerde üretilen partiküllerin 20 kV’da 100.000 büyütmedeki görüntüleri verilmiştir. 3 farklı debide de tozların morfolojisinin küresel olarak sentezlendiği görülmüştür. Numuneler, etanolde dağıtılıp, pastör pipeti ile stab üzerine damlatılıp kurutma prosedürü ile hazırlanmıştır. Numunelerde, çeşitli nano ölçekli tozların aglomerasyonu ve alev pirolizi sentezi sırasında alev içinde oluşan agregasyonların olduğu görülmüştür.



Şekil 6.15. Farklı derişimlerde üretilen tozların XRD grafiği



Şekil 6.16. 0,48 M derişimli başlangıç kimyasalından üretilen tozlar



Şekil 6.17. 1,44 M derişimli başlangıç kimyasalından üretilen tozlar

6.2.3 Yakıtın partikül boyutuna etkisi

Etanol, Etanol ve Tetrahidrofuran karışımı, etanol ve ksilen karışımı olmak üzere üç farklı yakıt kaynağının partikül boyutuna etkisi incelenmiştir. Yakıtların entalpileri Tablo 6.3'te verilmiştir. Strobel ve ark. çözücü kompozisyonun öneminden bahsetmiştir. Yüksek yanma entalpisine sahip çözücülerin daha büyük partikül boyutlarına ulaştığını belirtmiştir [96]. Jossen ve ark. [97], yanma entalpisi yoğunluğu teriminden bahsetmiştir. Yanma entalpisi yoğunluğu, beslenen başlangıç kimyasalının yanma entalpsinin (kJ/dk) toplam gaz akışına (g_{gas}/dk) oranı olarak tanımlanabilir. Partiküllerin homojen, küresel özelliklerde olup partikül boyutlarını büyütebilmek için Deneysel olarak bir limit ($\geq 4,7$ kJ/gaz) tespit etmiştir. Tablo 6.4'te bahsedilen yakıt kaynaklarına göre sentezlenen partikül boyutları verilmiştir. THF ile yapılan karışımda, sadece etanol ile sentezlenen partikül boyutuna göre belirli bir artışın elde edildiği görülmüştür. Pratsinis ve ark. yaptığı çalışmaları desteklediği görülmüştür. Ksilen ile yapılan karışımda ise, sadece etanol ile sentezlenen partikül boyutuna göre daha düşük boyutlar gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin, ksilen entalpsinin diğer kimyasallara göre yüksek olmasına rağmen, alevin kıvılcım şeklinde oluşmasından kaynaklanmaktadır. Kararlı bir alev eldesi olmadığı için alev içinde kalma süresi diğer kimyasallara göre daha kısa kalmaktadır. Kıvılcım şeklinde alev eldesine rağmen, ksilenin entalpsinin çok yüksek olması partikülün 27 nm boyutlarına çıkmasına neden olmaktadır.

Tablo 6.3. Kullanılan yakıtların yanma entalpileri [33], [98]

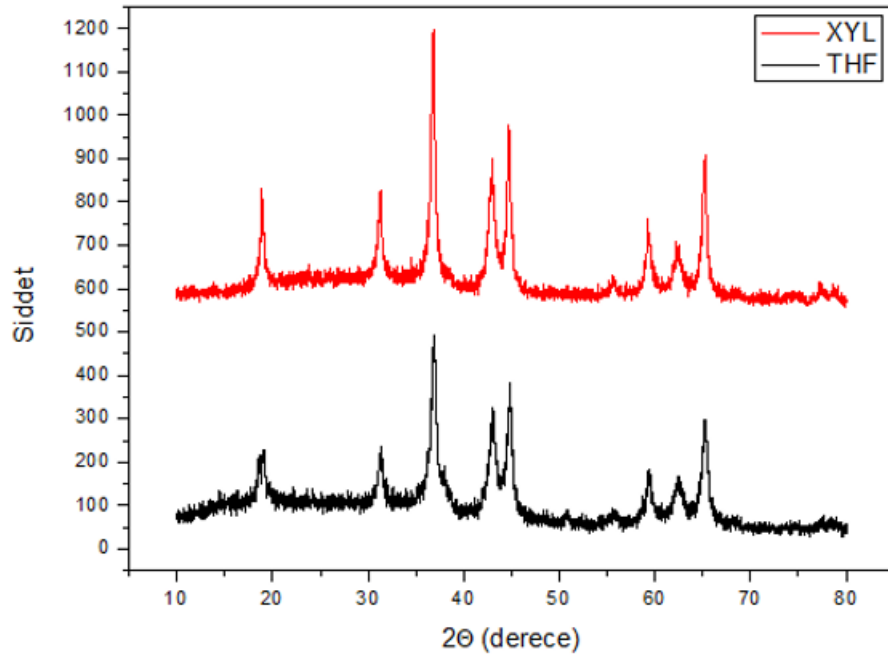
Yakıt türü	Yanma entalpisi (kJ/mol)
Etanol	1367,6
Tetrahidrofuran	2505,8
Ksilen	4559

Tablo 6.4. Yakıtlara göre partikül boyutu ilişkisi

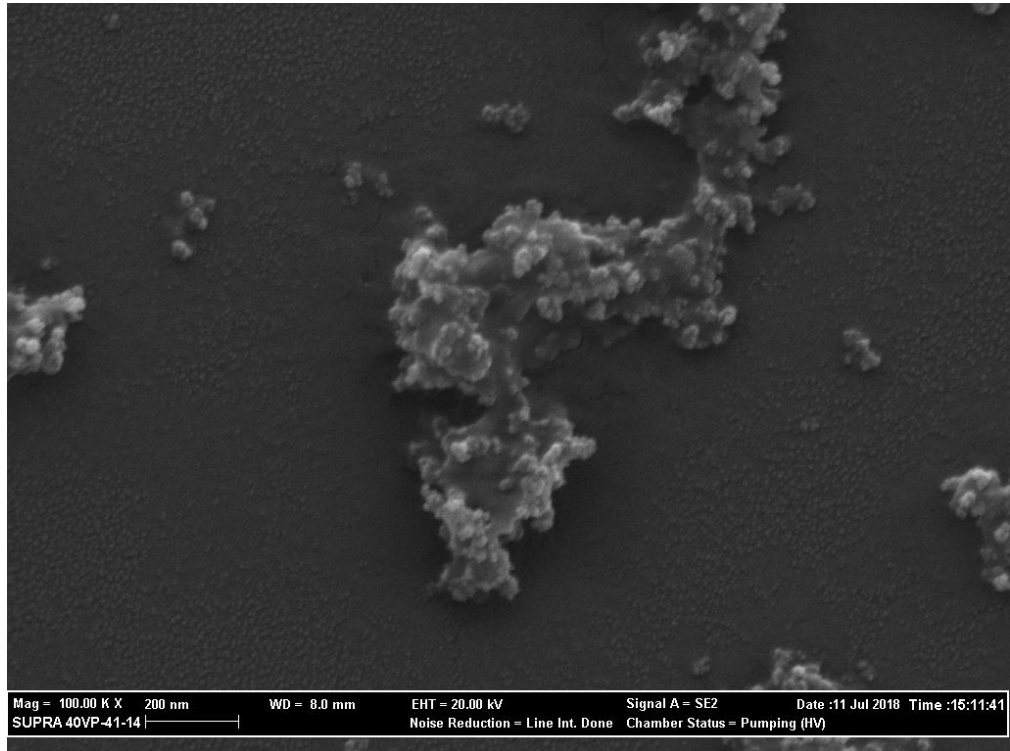
Yakıt Çeşitliliği (% hacimce)	Partikül boyutu (nm)
Etanol (%100)	29
Etanol (%50) + Tetrahidrofuran (%50)	39
Etanol (%50) + Ksilen (%50)	27

Şekil 6.18’de ksilen ve tetrahidrofuran ilave edilmiş yakıtlardan elde edilen tozların XRD analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre, ana faz olarak spinel elde edilmiştir. Spinel fazının dışında MgO fazı da tespit edilmiştir.

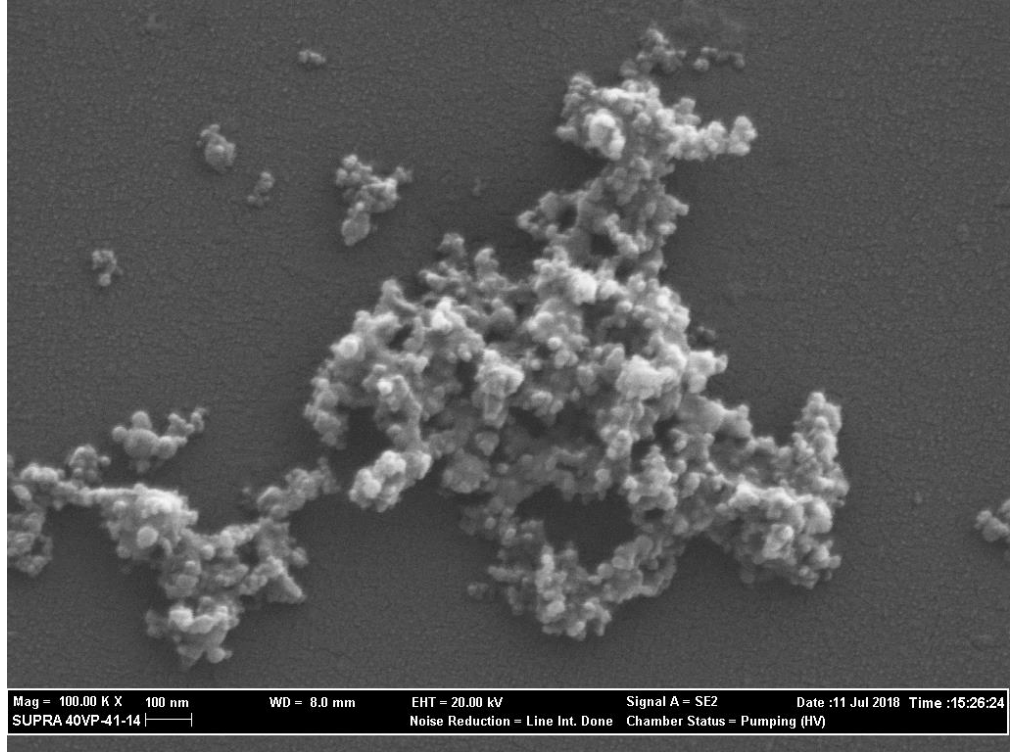
Şekil 6.19’da tetrahidrofuran ilavesiyle üretilmiş tozu, 6.20’de ise ksilen ilavesi sonucunda elde edilmiş spinel tozunun 20 kV’da 100.000 büyütmedeki görüntüleri verilmiştir. 3 farklı debide de tozların morfolojisinin küresel olarak sentezlendiği görülmüştür. Numuneler, etanolde dağıtılıp, pastör pipeti ile stab üzerine damlatılıp kurutma prosedürü ile hazırlanmıştır. Numunelerde, çeşitli nano ölçekli tozların aglomerasyonu ve alev pirolizi sentezi sırasında alev içinde oluşan agregasyonların olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 6.18. Ksilen ve Tetrahidrofuran ilave edilmiş yakıtlardan elde edilen tozların XRD grafiği



Şekil 6.19. Etanol+THF yakıtla üretilen tozlar



Şekil 6.20. Etanol+Ksilen yakıtla üretilen tozlar

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, transparan zırh ve kızıl ötesi kubbe uygulamaları için alev pirolizi yöntemiyle spinel tozlarının sentezi çalışması önerilmiştir. Bu amaçla bir alev pirolizi reaktörü tasarlanmıştır. Tasarlanan reaktörde, proses sırasında çeşitli parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar ve öneriler aşağıda verilmiştir.

1. Magnezyum aluminat spinel tozları alev pirolizi yöntemiyle üretilebilmiştir.
2. Alev pirolizi reaktör tasarımının partikül özelliklerine etkisi büyük öneme sahiptir.
3. Nozul içinde başlangıç kimyasalını dağıtacak olan dağıtıcı gazının debisi arttıkça daha küçük aerosollar haline getirerek daha küçük boyutlarda partiküller elde edilebildiği görülmüştür.
4. Başlangıç kimyasalı akış debisini artırma, nispeten partikül boyutunu artırma etkisine sahiptir.
5. Alumatran sistemi için konsantrasyonun etkisinin partikül boyutuyla herhangi bir ilişkisi tespit edilememiştir.
6. Başlangıç kimyasalının entalpi özellikleri, bir dereceye kadar partikül boyutunu değiştirme özelliğine sahiptir. Tetrahidrofuran etanole göre daha yüksek entalpiye sahip olup, partikül boyutunu büyütürken, ksilen alevin kararlılığını değiştirerek, partikül boyutunu artıracak bir etkiye sahip olamamaktadır.
7. %100 saf spinel üretimi için kullanılacak malzemelerin saflığı önemlidir. Örneğin, $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ içindeki bağlı su miktarı, kullanılacak yığında değişken özellik gösterdiğinden stokiyometriyi değiştirebilir.
8. Alev pirolizi sentezi kinetik özelliklere bağlı olduğundan dolayı, üretilecek tozda farklı fazlar görülebilmektedir.
9. Tasarlanan reaktör proses sırasında bazı durumlar için sınırlı kalmaktadır. Örneğin, 3 L/dk debideki dağıtıcı gaz standart belirlenen aralıktaki başlangıç kimyasal akışını aerosol haline getirememektedir. Diğer bir örnek ise, 12 ml/dk debideki başlangıç kimyasal akışı, standart belirlenen aralıktaki dağıtıcı gaz debilerinde aerosol haline gelememektedir.
10. Tasarlanan reaktör koşulları içinde optimum parametre koşulları; dağıtıcı gaz debisi, 6 L/dk; başlangıç kimyasal debisi, 6 ml/dk; metan gazı debisi, 2 L/dk; oksijen gazı debisi, 4,5 L/dk; perdeleyici azot gazı, 10 L/dk olarak belirlenmiştir.

11. 500 mikronluk çapa sahip nozulun son derece hassas olması, tıkanıklığa neden olarak deneylerin yapılmasında zorluklar çıkarmakta ve sonuçlar içinde tutarsızlıklara neden olmaktadır.
12. Nozulun hassas olmasıyla gelen bir diğerk zorluk, nozul içindeki basınç ayarında değışikliklere neden olarak, sonucunda alev boyutunu değıştirerek deneylerde aksaklıklar çıkarabilmektedir.
13. Kafa plakasında yaşanan tıkanıklık problemleri alevin bütün deliklerden çıkıp kararlı bir alevin oluşumunu engellemektedir.
14. Oluşturulan destek alevi için kafa plakası üzerindeki alev delik sayısı yetersiz kalmaktadır. Gelecek alışmalar için delik sayısı artırılabilir.
15. Perdeleyici gaz olarak kullanılan azot gazının akış kontrolü rotametre yerine kütle akış kontrolör ile yapılması, alev boyutu daha hassas bir şekilde kontrolüne olanak sağlayarak toz boyutu çalışmaları daha iyi bir şekilde gerçekleştirilebilir.
16. Her ne kadar göreceli olarak ucuz olan metal oksit ve hidroksitlerle ile hazırlanan başlangıç kimyasalının üretimi için, inert ortam (azot gazı) gereksinimi bulunmaktadır. Bu da üretim maliyetini artırabilmektedir.
17. 200 C'lere kadar çalışılan sıcaklıklar, inert (azot gazı) ortamı gereksinimi, etanol ile viskozite düşürülmeye çalışılması gibi Alumatran üretiminin zorlukları, literatürde geri kalan çözücü-metalorganik, organometalik, veya tuz sistemlerine yöneltebilir. Alumatran'ın viskoz yapısı da nozula zarar verme olasılığını daha da artırmaktadır. Bununla ilgili birkaç aksaklık da deneyler sırasında yaşanmıştır
18. Vakum ile çekilen toz toplama sisteminin kurulması, deneylerin daha sağlıklı yapılmasına neden olacaktır. Çünkü vakum aracılığıyla alev doğrultusunda çekilen akış, partiküllerin rastgele alevin sonuna gelmeden içinden çıkmasının önüne geçecektir.
19. Gazların bağlı olduğu regülatörlerin 2 bar'da tutulması, daha yüksek gaz akışlarında probleme sebep olmaktadır. Reglatrlerin daha yüksek barlarda (rneğin; 3-4 bar) alıştırılması bu probleme çözüm olabilmektedir.
20. Reaktörün soğutma yetenekleri, şu ana kadar yetersiz kalmıştır. Techizatlarda deformasyon, yanma gibi problemler meydana gelmiştir. Diğerk incelenen tasarımlarda bulunan genel soğutma suyu ve kanal soğutma suyu bağlantılarına ihtiyaç duyulması olasıdır.

21. Söz konusu reaktör iş güvenliği açısından güvenli değildir. Kafa plakasının kuvars tüpe giriş yaptığı kısımlardan, daha sonraki çalışmalar için planlanan 2 kuvars tüp arasından ve kuvars tüp sonundan nano ölçekli tozlar yüksek miktarlarda sızmaktadır. Reaktörde çıkan gazlar yine laboratuvara verilmektedir. Bu koşulların iyileştirilmesi hem deneyler açısından hem de insan sağlığı açısından daha pozitif sonuçlara yol açacaktır.

KAYNAKÇA

- [1] Ramisetty, M., Sastri, S., Kashalikar, U., Goldman, L.M., and Nag, N. (2013). Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 92(2), 20–25.
- [2] Rubat Du Merac, M., Kleebe, H.J., Müller, M.M., and Reimanis I. E. (2013). Fifty years of research and development coming to fruition; Unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96(11), 3341–3365.
- [3] Patel, P.J., Gilde, G.A., Dehmer, P.G., McCauley, J.W. (2000). Transparent Armor, *AMPTIAC*, 4(3), 117–134.
- [4] Grujicic, M., Bell, W.C., and Pandurangan, B. (2012). Design and material selection guidelines and strategies for transparent armor systems, *Mater. Des.*, 34, 808–819.
- [5] Krell, A., Klimke, J., and Hutzler, T. (2009). Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29(2), 275–281.
- [6] Goldstein, A. and Krell, A. (2016). Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects, *J. Am. Ceram. Soc.*, 99(10), 3173–3197.
- [7] Callister, W. and Rethwisch D. (2007). *Materials science and engineering: an introduction*, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [8] Krell, A., Klimke, J., and Hutzler, T. (2009). Transparent compact ceramics: Inherent physical issues, *Opt. Mater. (Amst.)*, 31(8), 1144–1150.
- [9] Krell, A., Hutzler, T., and Klimke, J. (2009). Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29(2), 207–221.
- [10] Apetz, R. and van Bruggen, M. P. B. (2003). Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(3), 480–486.
- [11] Parish, M.V. and Pascucci M.R. (2009). Polycrystalline alumina for aerodynamic IR domes and windows. *Proc. SPIE 7302*, Windows and Dome Technologies and Materials XI, 730205.
- [12] Patel, P.J., Gilde, G.A., Dehmer, P.G., and McCauley, J.W. (2000). Transparent ceramics for armor and EM window applications. *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.*, 4102, 1–14,.
- [13] Ganesh, I., Jaganatha Reddy, G., Sundararajan, G., Olhero, S.M., Torres, P.M.C.,

- and Ferreira, J.M.F. (2010). Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of MgAl_2O_4 spinel, *Ceram. Int.*, 36(2), 473–482.
- [14] Krell, A. and Bales, A. (2011). Grain size-Dependent hardness of transparent magnesium aluminate spinel, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 8(5), 1108–1114.
- [15] Sokol, M., Halabi, M., Kalabukhov, S., and Frage, N. (2017). Nano-structured MgAl_2O_4 spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37(2), 755–762.
- [16] Sokol, M., Halabi, M., Mordekovitz, Y., Kalabukhov, S., Hayun, S., and Frage, N. (2017). An inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS), *Scr. Mater.*, 139, 159–161.
- [17] Morita, K., Kim, B.N., Hiraga, K., and Yoshida, H. (2009). Fabrication of high-strength transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystals by optimizing spark-plasma-sintering conditions, *J. Mater. Res.*, 24(9), 2863–2872.
- [18] Goldstein, A. (2012). Correlation between MgAl_2O_4 -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32(11), 2869–2886.
- [19] Ring, T.A. (1996). *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*, USA: Academic Press.
- [20] Cousin, P. and Ross, R. A. (1990). Preparation of mixed oxides: a review, *Mater. Sci. Eng. A*, 130(1), 119–125,.
- [21] Sreedhar, D., Devireddy, S., and Rao Veeredhi, V. (2018). Facile synthesis and thermal analysis of antimony telluride nanostructures, *Mater. Today Proc.*, 5(2), 5097–5102.
- [22] Krishnamurthy, N., Vallinayagam, P., and Madhavan, D. (2014). *Engineering Chemistry*. New Delhi: PHI.
- [23] Lakeman, C.D.E and Payne, D. A. (1994). Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics,” *Materials Chemistry and Physics*, 38, 305–324.
- [24] Segal, D. (1997). Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.*, 7(8), 1297–1305.
- [25] Pierre, A.C. (1998). *Introduction to Sol-Gel Processing*. New York: Springer.
- [26] Sajjadi, S.P. (2005). Sol-gel process and its application in Nanotechnology, *J. Polym. Eng. Technol.*, 13, 38–41.

- [27] Suchanek, W.L. and Riman, R.E. (2006). Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders, *Adv. Sci. Technol.*, 45, 184–193.
- [28] Riman, R.E., Suchanek, W.L., and Lencka, M.M. (2002). Hydrothermal crystallization of ceramics, *Ann. Chim. Sci. des Mater.*, 27(6), 15–36.
- [29] Suchanek, W.L., Lencka, M.M., and Riman, R.E. (2004). Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures, *Aqueous Syst. Elev. Temp. Press.*, 717–744.
- [30] Byrappa, K. and Yoshimura M. (2013). *Handbook of Hydrothermal Technology*. USA: Elsevier.
- [31] Phanichphant, S. and Heimann, R.B. (2004). Hydrothermal Synthesis of Submicron- to Nano-Sized Ferroelectric Powders: Properties and Characterization, *C. J.*, 2(3), 113–132.
- [32] Messing, G.L., Zhang, S.C., and Jayanthi, G.V. (1993). Ceramic Powder Synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(11), 2707–2726.
- [33] Azurdia, J.A. (2009). Processing and synthesis of multi-metallic nano oxide ceramics via liquid-feed flame spray pyrolysis. Doktora Tezi, Michigan: University of Michigan.
- [34] Trommer, R.M. and Bergmann, C. P. (2015). *Flame Spray Technology : Method for Production of Nanopowders*. Springer.
- [35] Laine, R.M., Marchal, J., Sun, H., and Pan, X.Q. (2005). A New Y3Al5O12 Phase Produced by Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis (LF-FSP), *Adv. Mater.*, 17(7), 830–833.
- [36] Tomozawa, K., Taniyama, K., Uede, M., and Fujii, K. Development of a new process using combustion technology, <https://chugai.co.jp/wp/wp-content/uploads/2016/08/200810e-1.pdf>.
- [37] Rahaman, M. N. (2007). *Ceramic processing and sintering*. New York: Marcel Dekker.
- [38] Benitez, T., Gómez, S.Y., de Oliveira, A.P.N., Travitzky, N., and Hotza, D. (2017). Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications, *Ceram. Int.*, 43(16), 13031–13046.
- [39] Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J., and Potthoff, A. (2010). Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93(9), 2656–2666.
- [40] Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J. (2014). Defect strategies for an improved optical

- quality of transparent ceramics, *Opt. Mater. (Amst)*., 38, 61–74.
- [41] Reimanis, I. and Kleebe H.J. (2009). “A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel (MgAl_2O_4),” *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(7), 1472–1480.
 - [42] Suyama, Y. and Kato, A. (1982). Characterization and sintering of MgAl spinel prepared by spray-pyrolysis technique, *Ceram. Int.*, 8(1), 17–21.
 - [43] Bickmore, C.R., Waldner, K.F., Treadwell, D.R., and Laine, R.M. (1996). Ultrafine spinel powders by flame spray pyrolysis of a magnesium aluminum double alkoxide, *Journal of the American Ceramic Society*, 79(5), 1419–1423.
 - [44] Roy, S., van Vegten, N., and Baiker, A. (2010). Single-step flame-made Pt/ MgAl_2O_4 - A NO_x storage-reduction catalyst with unprecedented dynamic behavior and high thermal stability, *J. Catal.*, 271(1), 125–131.
 - [45] Villa, A., Gaiassi, A., Rossetti, I., Bianchi, C.L., van Benthem, K., Veith, G.M., and Prati, L. (2010). Au on MgAl_2O_4 spinels: The effect of support surface properties in glycerol oxidation,” *J. Catal.*, 275, 108–116.
 - [46] Goldstein, A., Goldenberg, A., and Hefetz, M. (2009). Transparent polycrystalline MgAl_2O_4 spinel with submicron grains, by low temperature sintering, *J. Ceram. Soc. Japan*, 117(1371), 1281–1283.
 - [47] Goldstein, A., Goldenberg, A., Yeshurun, Y., and Hefetz, M. (2008). Transparent MgAl_2O_4 spinel from a powder prepared by flame spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(12), 4141–4144.
 - [48] Kozhukharov, S. and Tchaoushev, S. (2013). Spray pyrolysis equipment for various applications, *J. Chem. Technol. Metall.*, 48(1), 111–118.
 - [49] Machin N.E. (2011). Alev Hidrolizi Yöntemiyle Nano Büyüklükte Malzeme Sentezi , Karakterizasyonu ve Katalitik Yanma Uygulamaları İçin Performans Testleri. Tübitak Proje No : 106M232.
 - [50] Waser, O., Groehn, A.J., Eggersdorfer, M.L., and Pratsinis, S.E. (2014). Air entrainment during flame aerosol synthesis of nanoparticles, *Aerosol Sci. Technol.*, 48(11), 1195–1206.
 - [51] Teleki, A., Buesser, B., Heine, M.C., Krumeich, F., Akhtar, M.K., and Pratsinis S.E. (2009). Role of gas - Aerosol mixing during in situ coating of flame-made titania particles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(1), 85–92.
 - [52] Gröhn, A.J., Pratsinis, S.E., Sanchez-Ferrer, A., Mezzenga, R., and Wegner, K.

- (2014). Scale-up of nanoparticle synthesis by flame spray pyrolysis: The high-temperature particle residence time, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(26), 10734–10742.
- [53] Loher, S., Stark, W.J., Maciejewski, M., Baiker, A., Pratsinis, S.E., Reichardt, D., Maspero, F., Krumeich, F., and Günther, D. (2005). Fluoro-apatite and Calcium Phosphate Nanoparticles by Flame Synthesis, *Chem. Mater.*, vol. 17(1), 36–42.
- [54] Hinklin, T.R. and Laine, R.M. (2008). Synthesis of Metastable Phases in the Magnesium Spinel–Alumina System, *Chem. Mater.*, 20(2), 553–558.
- [55] Hinklin, T.R., Azurdia, J., Min, K., Marchal, J.C., Kumar, S., and Laine, R.M. (2008). Finding spinel in all the wrong places, *Adv. Mater.*, 20(7), 1373–1375.
- [56] Hinklin, T., Toury, B., Gervais, C., Babonneau, F., Gislason, J.J., Morton, R.W., and Laine, R.M. (2004). Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis of Metalloorganic and Inorganic Alumina Sources in the Production of Nanoalumina Powders, *Chem. Mater.*, 16(1), 21–30.
- [57] Vital, A., Angermann, A., Dittmann, R., Graule, T., and Töpfer, J. (2007). Highly sinter-active (Mg-Cu)-Zn ferrite nanoparticles prepared by flame spray synthesis, *Acta Mater.*, 55(6), 1955–1964.
- [58] Marchal, J., John, T., Baranwal, R., Hinklin, T., and Laine, R.M.. (2004). Yttrium Aluminum Garnet Nanopowders Produced by Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis (LF-FSP) of Metalloorganic Precursors, *Chem. Mater.*, 16(5), 822–831.
- [59] Schulz, H., Stark, W. J., Maciejewski, M., Pratsinis, S.E., and Baiker A. (2003). Flame-made nanocrystalline ceria/zirconia doped with alumina or silica: Structural properties and enhanced oxygen exchange capacity, *J. Mater. Chem.*, 13(12), 2979–2984.
- [60] Demirci, S., Öztürk, B., Yildirim, S., Bakal, F., Erol, M., Sancakoğlu, O., Yigit, R., Celik, E., Batar, T. (2015). Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of flame spray pyrolysis and sol-gel derived magnesium oxide nano-scale particles, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 34, 154–161.
- [61] Baranwal, R., Villar, M.P., Garcia, R., and Laine, R.M. (2001). Flame Spray Pyrolysis of Precursors as a Route to Nano-mullite Powder: Powder Characterization and Sintering Behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(5), 951–961.
- [62] Williams, G.R., Bayram, S.B., Rand, S.C., Hinklin, T., and Laine, R.M. (2002). Laser action in strongly scattering rare-earth-metal-doped dielectric nanophosphors, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, 65(1), 6.

- [63] Azurdia, J., Marchal, J., and Laine, R.M. (2006). Synthesis and characterization of mixed-metal oxide nanopowders along the $\text{CoO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ tie line using liquid-feed flame spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89(9), 2749–2756.
- [64] Azurdia, J.A., Marchal, J., Shea, P., Sun, H., Pan, X.Q., and, Laine R.M. (2006). Liquid-feed flame spray pyrolysis as a method of producing mixed-metal oxide nanopowders of potential interest as catalytic materials. Nanopowders along the $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ tie line including $(\text{NiO})_{0.22}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.78}$, a new inverse spinel composition,” *Chem. Mater.*, 18(3), 731–739.
- [65] Kim, M., Hinklin, T.R., and Laine, R.M. (2008). Core-shell nanostructured nanopowders along $(\text{CeO}_x)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ tie-line by liquid-feed flame spray pyrolysis (LF-FSP), *Chem. Mater.*, 20(16), 5154–5162.
- [66] Kim, S., Gislason, J.J., Morton, R.W., Pan, X.Q., Sun, H.P., and Laine, R. M. (2004). Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis of Nanopowders in the Alumina - Titania System, *Chem. Mater.*, 16, 2336–2343.
- [67] Jossen, R., Heine, M.C., Pratsinis, S.E., and Akhtar, M.K. (2006). Thermal stability of flame-made zirconia-based mixed oxides, *Chem. Vap. Depos.*, 12(10), 614–619.
- [68] Athanassiou, E.K., Grass, R.N., Osterwalder, N., and Stark, W.J. (2007). Preparation of homogeneous, bulk nanocrystalline Ni/Mo alloys with tripled vickers hardness using flame-made metal nanoparticles, *Chem. Mater.*, 19(20), 4847–4854.
- [69] Sokolowski, M., Sokolowska, A., Michalski, A., and Gokieli, B. (1977). The ‘in-flame-reaction’ method for Al_2O_3 aerosol formation, *J. Aerosol Sci.*, 8, 219-230.
- [70] Sokolowski, M. (1981). Synthesis of Al_2O_3 from the vapour in an external electric field, *J. Cryst. Growth*, 52, 274–278.
- [71] Haider, P. and Baiker, A. (2007). Gold supported on Cu-Mg-Al-mixed oxides: Strong enhancement of activity in aerobic alcohol oxidation by concerted effect of copper and magnesium, *J. Catal.*, 248(2), 175–187.
- [72] van Vegten, N., Ferri, D., Maciejewski, M., Krumeich, F., and Baiker, A. (2007). Structural properties of flame-made $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ and catalytic behavior in chemoselective hydrogenation, *J. Catal.*, 249(2), 269–277.
- [73] Hannemann, S., Grunwaldt, J.D., Lienemann, P., Günther, D., Krumeich, F., Pratsinis, S.E., Baiker, A. (2007). Combination of flame synthesis and high-throughput experimentation: The preparation of alumina-supported noble metal

- particles and their application in the partial oxidation of methane,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 316, 226–239.
- [74] Høj, M., Linde, K., Hansen, T.K., Brorson, M., Jensen, A.D., and Grunwaldt, J.D. (2011). Flame spray synthesis of CoMo/Al₂O₃hydrotreating catalysts, *Appl. Catal. A Gen.*, 397(1–2), 201–208.
- [75] Tani, T., Takatori, K., and Pratsinis, S.E. (2004). Dynamics of Hollow and Solid Alumina Particle Formation in Spray Flames, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87(3), 523–525.
- [76] Strobel, R., Mädler, L., Piacentini, M., Maciejewski, M., Baiker, A., and Pratsinis, S.E. (2006) Two-nozzle flame synthesis of Pt/Ba/Al₂O₃ for NO_x storage, *Chem. Mater.*, 18(10), 2532–2537.
- [77] Piacentini, M., Strobel, R., Maciejewski, M., Pratsinis, S.E., and Baiker, A. (2006). Flame-made Pt-Ba/Al₂O₃ catalysts: Structural properties and behavior in lean-NO_x storage-reduction, *J. Catal.*, 243(1), 43–56.
- [78] Strobel, R., Krumeich, F., Stark, W.J., Pratsinis, S.E., and Baiker, A. (2004). Flame spray synthesis of Pd/Al₂O₃catalysts and their behavior in enantioselective hydrogenation, *J. Catal.*, 222(2), 307–314.
- [79] Sahm, T., Rong, W., Bârsan, N., Mädler, L., Friedlander, S.K., and Weimar, U. (2007). Formation of multilayer films for gas sensing by in situ thermophoretic deposition of nanoparticles from aerosol phase, *J. Mater. Res.*, 22(4), 850–857.
- [80] Sahm, T., Rong, W., Bârsan, N., Mädler, L., and Weimar, U. (2007). Sensing of CH₄, CO and ethanol with in situ nanoparticle aerosol-fabricated multilayer sensors, *Sensors Actuators, B Chem.*, 127(1), 63–68.
- [81] Teleki, A., Akhtar, M.K., and Pratsinis, S.E. (2008). The quality of SiO₂-coatings on flame-made TiO₂-based nanoparticles,” *J. Mater. Chem.*, 18(30), 3547–3555.
- [82] Teleki, A., Heine, M. C., Krumeich, F., Akhtar, M.K., and Pratsinis, S.E. (2008). In situ coating of flame-made TiO₂ particles with nanothin SiO₂ films, *Langmuir*, 24(21), 12553–12558.
- [83] Suffner, J., Wang, D., Kübel, C., and Hahn, H. (2011). Metastable phase formation during flame spray pyrolysis of ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃ nanoparticles, *Scr. Mater.*, 64(8), 781–784.
- [84] Strobel, R., Grunwaldt, J.D., Camenzind, A., Pratsinis, S.E., and Baiker A. (2005). Flame-made alumina supported Pd-Pt nanoparticles: Structural properties and catalytic behavior in methane combustion,” *Catal. Letters*, 104(1–2), 9–16.

- [85] Strobel, R., Stark, W.J., Mädler, L., Pratsinis, S.E., and Baiker A. (2003). Flame-made platinum/alumina: Structural properties and catalytic behaviour in enantioselective hydrogenation, *J. Catal.*, 213(2), 296–304.
- [86] Karthikeyan, J., Berndt, C.C., Tikkanen, J., Wang J.Y., King A.H., and Herman H. (1997). Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors, *Nanostructured Mater.*, 8(1), 61–74.
- [87] Tikkanen, J., Gross, K.A., Berndt, C.C., Pitkanen, V., Keskinen, J., Raghu, S., Rajala, M., Karthikeyan, J. (1997). Characteristics of the liquid flame spray process, *Surf. Coatings Technol.*, 90, 210–216.
- [88] Jolly, B.M., Divija, D., Kumar, B.M., and Bhattachary, S.S. (2013). Flame Spray Synthesis of Nanocrystalline Alumina Particles. *IEEE Proc. ICANMEET-2013*, 557–559.
- [89] Lee, S., Schneider, K., Schumann, J., Mogalicherla, A.K., Pfeifer, P., and Dittmeyer, R. (2015). Effect of metal precursor on Cu/ZnO/Al₂O₃ synthesized by flame spray pyrolysis for direct DME production, *Chem. Eng. Sci.*, 138, 194–202.
- [90] Sutorik, A., Neo, S.S., Treadwell, D.R., and Laine, R.M. (1998). Synthesis of Ultrafine β'' -Alumina Powders via Flame Spray Pyrolysis of Polymeric Precursors,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 1477–1486.
- [91] Laine, R.M., Marchal, J.C., Sun, H.P., and Pan, X.Q. (2006). Nano- α -Al₂O₃ by liquid-feed flame spray pyrolysis, *Nat. Mater.*, 5(9), 710–712.
- [92] Kharat A.N. and Karimi S. (2009). “Synthesis of Alumatrane and It ’ s Application as Gelling Agent in Lithographic Ink Formulations, *Asian Journal of Chemistry*, 21(1), 775–780.
- [93] Bishop, P., Buche, V., Henderson, G., Rajantie, H., and Thiebaut, B. (2009). Flame Spray Pyrolysis for Synthesis of Nanoparticles, *NSTI-Nanotech 200*, 1, 73–75.
- [94] Jang, H.D., Seong, C.M., Suh, Y.J., Kim, H.C., and Lee, C.K. (2004). Synthesis of lithium-cobalt oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis, *Aerosol Sci. Technol.*, 38(10), 1027–1032.
- [95] Chiarello, G.L., Rossetti, I., and Forni, L. (2005). Flame-spray pyrolysis preparation of perovskites for methane catalytic combustion, *J. Catal.*, 236(2), 251–261.
- [96] Links, D. A. (2011). Effect of solvent composition on oxide morphology during flame spray pyrolysis of metal nitrates, 9246–9252.

- [97] Jossen, R., Pratsinis, S.E., Stark, W.J., Madler, L. (2005). Criteria for Flame-Spray Synthesis of Hollow, Shell-Like, or Inhomogeneous Oxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88(6), 1388–1393.
- [98] Richards, T. W. and Barry, F. (1915). The heats of combustion of aromatic hydrocarbons and hexamethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 37(5), 993–1020.